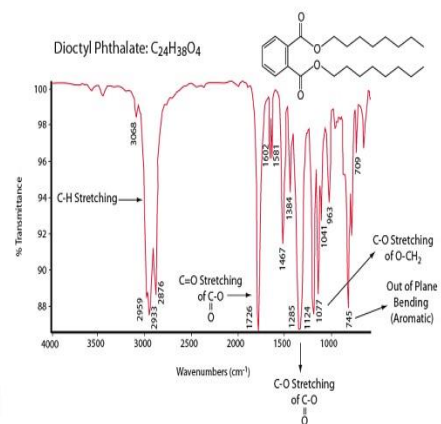


SISTEMAS DE CONTROL “ON LINE” DE REACTORES QUIMICOS BATCH



Samuel Ibáñez Vega

Director: Néstor Berbel Artal

Co-Director: Dr. Manel Lis

Asignatura: PFG-EIA – Proyecto de fin de Grado

Departamento: EEL – Departamento de Ingeniería Electrónica

Curso: 2019-2020

Resumen

Debido a la gran competitividad industrial y las exigencias de los consumidores, es necesario investigar y actualizar los procesos productivos para dar un mayor rendimiento y calidad del producto final. Por ello este proyecto está basado en la actualización de los reactores Batch discontinuos para operar en un proceso de “semi-continuidad”.

En la actualidad el reactor discontinuo Batch es el más utilizado en el mundo de la industria química debido a su gran versatilidad, pero por el contrario su rendimiento de producción es relativamente bajo y la calidad del producto final suele variar en cada “lote” debido a la multitud de elementos que afectan a las reacciones químicas, como pueden ser, por ejemplo, la temperatura, la presión, la humedad, la luminosidad, etc.

Este proyecto parte de la base de mejora de la calidad y del rendimiento en los reactores discontinuos del tipo batch, dando al operario o químico, un mayor conocimiento sobre el estado actual del proceso a tiempo real y de la evolución de la cinética química de la reacción, además se ha tenido en cuenta la elaboración de un sistema de control, capaz de anticiparse a la evolución de la reacción y reaccionar de manera autónoma o inteligente, para reducir así las tolerancias o diferencias de calidad en el producto final independientemente del lote de fabricación.

Para tal logro se ha realizado un estudio de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y la incorporación de dicho sensor en un reactor discontinuo batch de 4000l y de cómo podemos usar los resultados adquiridos del sensor de manera autónoma para el control de la temperatura de la reacción, la presión y la velocidad de agitación.

Abstract

Due to the great industrial competitiveness and the demands of the consumers, it is necessary to investigate and update the production processes to give a better yield and quality of the final product. Therefore, this project is based on the updating of batch reactors to operate in a “semi-continuity” process.

At present, the Batch reactor is the most used in the chemical industry world due to its great versatility, but on the contrary its production efficiency is relatively low and the quality of the final product usually varies in each “batch” due to the multitude of elements that affect chemical reactions, such as temperature, pressure, humidity, luminosity, etc.

This project is based on the improvement of quality and performance in batch reactors, giving the operator or chemist greater knowledge about the current state of the process in real time and the evolution of the chemical kinetics of the reaction. In addition, the elaboration of a control system has been taken into account, capable of anticipating the evolution of the reaction and reacting autonomously or intelligently, to reduce the quality tolerances or differences in the final product regardless of the manufacturing batch.

For this achievement, a study of the Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR) and the incorporation of said sensor in a batch reactor of 4000l and how we can use the acquired results of the sensor autonomously for the control of the reaction temperature, pressure and stirring speed

Agradecimientos.

- En el ámbito académico:

Néstor Berbel (profesor y director del TFG) por su ayuda en la elaboración y aplicación de los lazos de control, Dr. Manel Lis (profesor y codirector del TFG) por su ayuda en la realización de la parte química del TFG y sus amplios conocimientos sobre la materia.

- En el ámbito profesional.

Sisco Domínguez (químico), Isidre Deulofeu (operario), José María Codina (operario), Joan Nicolau (operario), Jaume Santano (operario), David Pertegal (operario), Toni Molins (responsable de producción), Jaume Dou (responsable de producción), Maribel Pijuan (proyectista-delineante) y Mercè Casals (directora) por el apoyo demostrado durante la elaboración de este proyecto.

José Serrano, Josep Balde, Emmanuel Contreras, José Andrés Navarro, Pedro Chaves, Sergi Bermejo, Iago Mateos (operarios de mantenimiento) por su ayuda y la colaboración con los cambios de turnos realizados para que pudiese asistir a clase cuando trabajaba en 5º turno rotativo.

- En el ámbito personal.

Lucia Vega y Manuel Ibáñez (padres), Manuel Ibáñez y Inmaculada Ibáñez (hermanos), José Salcedo, Eric Salcedo y Sheila García, por su incondicional apoyo.

A todos ellos, GRACIAS.

INDICE

1. Objetivos.	1
2. El Reactor Químico	3
2.1 Definición de Reactor químico.	3
2.2 Tipos de reactores químicos.	4
2.2.1 Clasificación según el modo de operación:	4
2.2.2 Clasificación según el tipo de flujo:	6
2.2.3 Clasificación según las fases:	6
2.2.4 Ejemplos de reactores químicos.	7
2.3 Circuitos de calefacción.	10
2.4 Circuitos de refrigeración.	10
3. Cinética química.	11
3.1 Cinética de la reacción.	12
3.2 Velocidad de reacción.	13
3.2.1 Orden de la reacción.	15
3.2.2 Factores que afectan a la reacción.	16
4. Métodos de análisis químico.	23
4.1 Introducción:	23
4.2 Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC)	23
4.2.1 ¿Como funciona?	24
4.2.2 Modos de separación.	25
4.3 Espectroscopia de absorción infrarroja (IR)	30
4.4 Espectroscopia infrarroja (FTIR).	32
4.4.1 ¿Qué es?	32
4.4.2 ¿Como funciona?	32

4.4.3 ¿Qué tipos de muestras se pueden analizar?	37
4.4.4 Aplicaciones.	38
4.5 Espectroscopia Raman	39
4.5.1¿Como funciona?	41
4.6 Conclusiones.	41
4.6.1 Comparativa RAMAN vs FTIR	43
4.7 Sensor espectroscopia FTIR con ReactIR 45P HL in situ de METTLER TOLEDO.....	44
4.7.1 Tabla especificaciones ReactIR 45P HL in situ de METTLER TOLEDO.....	47
5. Propiedades de los materiales.....	49
6. Diseño de la Planta.....	51
7. Situación idónea del sensor FTIR	55
7.1 Fondo reactor.....	55
7.2 Toma de muestras.	56
7.3 Rompe espumas.....	57
7.4 Conclusión.....	58
8. Lazo de Control	63
8.1 Diseño de las señales.	64
8.2 Control ON-OFF para la temperatura.	65
8.3 Control PID de la temperatura.....	69
8.4 Control PID de la agitación.....	79
8.5 Control PID de la presión.	83
8.6 Conclusiones.	89
9. Planificación.	91
10. Conclusión final.	94
11. Bibliografía.	96

1. Objetivos.

Este proyecto está basado en la idea de mejora de automatización de un reactor discontinuo para que opere en “semicontinuo”.

La idea fundamental del proyecto es incorporar en el reactor un sensor de espectroscopia FTIR para lograr alcanzar el fin deseado. Dicho proceso constará de 2 partes.

En la primera parte se pretende assolir una reducción del tiempo de proceso con la incorporación del sensor, evitando tiempos muertos de esperas para que se realicen las reacciones y los tiempos de muestreo y análisis del producto, es decir el objetivo de la primera parte del proyecto es aumentar el rendimiento del reactor.

Además, se pretenden reducir los riesgos de seguridad en las extracciones de muestras que se suelen realizar a altas temperaturas.

En la segunda parte del proyecto, con la incorporación del sensor, se podrá estudiar la cinética de la reacción, lo cual nos permitirá predecir la evolución de la reacción, por ello, se han diseñado diversos sistemas de control (refrigeración/calefacción, presión de trabajo y velocidad de agitación) para lograr reducir las tolerancias de pureza en el producto final y mejorar así la calidad de las reacciones.

En conclusión, se pretende dar un mayor rendimiento al proceso productivo del reactor y mejorar la calidad del producto.

2. El Reactor Químico

2.1 Definición de Reactor químico.

Un Reactor químico es un equipo que ha sido diseñado para que en su interior se produzca una o varias reacciones químicas de forma segura y con el menor coste posible.

Para un correcto diseño de reactor químico es necesario un amplio conocimiento de diferentes áreas de la ingeniería como son la termodinámica, la transferencia de energía, la mecánica de fluidos, la cinética química, las propiedades físico-químicas de los materiales y la seguridad.

Cada reactor químico estará diseñado en función de los procesos químicos o reacciones químicas que se espera producir en su interior, así pues, el reactor puede constar de diferentes elementos, por motivos químicos o de seguridad y los materiales del reactor y sus componentes también serán elegidos en función de las reacciones que se producirán y las propiedades químicas de sus reactivos como por ejemplo puede ser la corrosión. Es por ello que existen diversos tipos de reactores y con diversos materiales de construcción como pueden ser de acero inoxidable, cerámicos o esmaltados, o de vidrio, ya que tanto el vidrio como los esmaltados presentan una mayor protección sobre las sustancias oxidantes y corrosivas.

El elemento principal del reactor es el recipiente hermético donde se producen las reacciones, este recipiente cuenta con líneas de entrada y salida para las sustancias y está gobernado por un algoritmo de control.

Sus principales funciones son las de asegurar el tipo de contacto o modo de fluidez de los reactantes para optimizar al máximo que se produzcan las mezclas deseadas y permitir las condiciones de temperatura y presión necesarias para asegurar la reacción en el grado de velocidad deseada de acuerdo a los aspectos termodinámicos y cinéticos de la reacción.

2.2 Tipos de reactores químicos

Podemos diferenciar los diversos tipos de reactores, realizando agrupaciones en función de los objetivos de reacción que queremos producir y clasificándolos en función de ello.

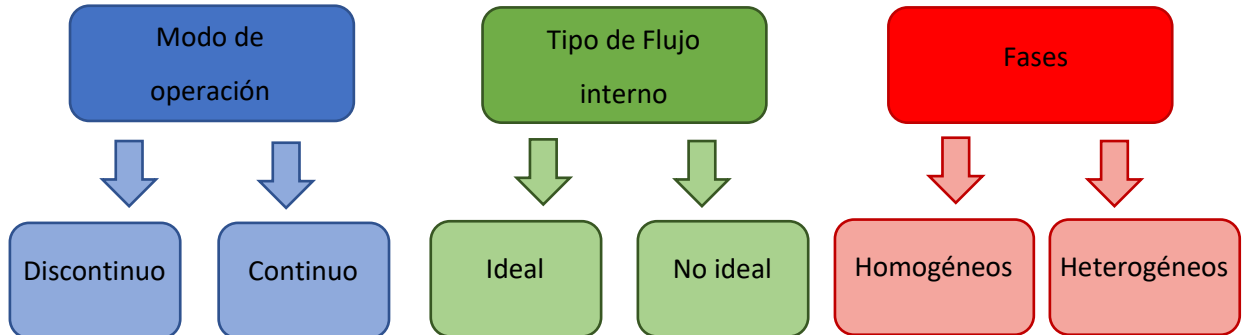


Figura 1. Tipos de reactores

2.2.1 Clasificación según el modo de operación:

- **Reactores Discontinuos o Batch:** Son recipientes con agitación en el cual se cargan los reactivos y se descargan una vez la reacción ha finalizado.

Se caracterizan por no trabajar en condiciones estacionarias. Tanto la temperatura como las composiciones varían constantemente.

Su principal ventaja es la flexibilidad, por ello, debido a la necesidad de las industrias a producir una amplia variedad de productos, es el tipo de reactor más utilizado en la industria, ya que ofrecen mayor facilidad para adaptarse a diferentes producciones o incorporaciones nuevas sin necesidad de implantar nuevas plantas ni realizar grandes cambios. Además, permiten un menor volumen de fabricación lo cual reduce el daño económico si se produjera alguna incidencia que afectase a la reacción.

Por lo contrario, suelen ser utilizados para la fabricación de reacciones de mayor complejidad y en especial para reacciones exotérmicas o de 2 fases (gas-liquido), se suelen utilizar operaciones de semi-continuidad en las cuales se carga un primer reactivo y se dosifica lentamente el resto de reactivos para disponer de un mayor control sobre la reacción y una mayor seguridad que permitiría por ejemplo detener la dosificación si se observa un incremento de temperatura o presión excesivo.

- **Reactores Continuos:** Son recipientes con agitación en modo simple o en cascada, con tuberías de flujo de carga y descarga, es decir, en este tipo de sistema se introducen reactivos de forma continua y se descargan de forma también continua.

Se caracterizan por trabajar en condiciones estacionarias. Tanto la temperatura como las composiciones se mantienen constantes.

Las principales ventajas de este sistema son económicas, al tratarse de un proceso continuo se suele utilizar para fabricaciones de gran volumen y son fácilmente adaptados para fabricar otros productos de similares características. Además, requieren un menos espacio y un menor volumen de almacenaje.

Tabla resumen de comparación		
Características	Discontinuo	Continuo
Diseño	Para diversos productos	Gran volumen de productos específicos
Proceso	Secuencia específica	Continuo
Producción	Cantidades limitadas (lotes)	Flujo constante
Intervenciones humanas	Frecuentemente	Solo en caso de anomalías

2.2.2 Clasificación según el tipo de flujo:

- **Reactores Ideales:** Se describen con ecuaciones sencillas y no presentan grandes perturbaciones ni tienen en cuenta efectos físicos. No precisan de grandes conocimientos sobre la cinética de las reacciones.

Para considerar un reactor como ideal se han de cumplir los siguientes criterios:

1. Los reactantes deben estar mezclados antes de introducirse en él, es decir, el tiempo de mezcla tiene que ser cero y además todo el volumen es útil para la reacción.
2. No se forman agregados moleculares
3. Se sigue un modelo de flujo ideal. El modelo de flujo tiene dos extremos de mezcla que representan la máxima mezcla posible y la inexistencia de la misma y que constituyen los dos modelos de flujo ideales posibles; los cuales se representan en el esquema siguiente:

- **Reactores no Ideales:** Son más complejos, tienen en cuenta la dinámica de fluidos y contemplan zonas muertas donde el producto no circula. Precisan de conocimientos sobre la cinética de las reacciones

2.2.3 Clasificación según las fases:

- **Reactores homogéneos:** Son aquellos en los que las reacciones producidas presentan una única fase ya sea líquida o gaseosa.
- **Reactores heterogéneos:** Son aquellos en los que las reacciones producidas presentan varias fases (líquido-gas), (líquido-sólido), (sólido-gas) o (sólido-líquido-gas).

Los sistemas heterogéneos pueden ser catalíticos o no, dependiendo de si incorporan catalizadores que intervienen activamente en las reacciones para facilitar la reacción, pero no son consumidos.

2.2.4 Ejemplos de reactores químicos.

2.2.4.1 Reactor continuo de tanque agitado (CSTR)

En esta imagen podemos ver un reactor de tanque agitado.

Tal y como se aprecia en la fotografía físicamente puede ser idéntico a un reactor en discontinuo, la diferencia, básicamente se presenta en que este reactor trabajara con un flujo constante de entrada de reactivo y un flujo constante de salida de producto.

Además, podemos observar en la imagen que se trata de un Reactor de Acero inoxidable y que presenta un circuito encamisado para su calefacción/refrigeración.



Figura 2. Reactor continuo de tanque agitado, ref. [10]

2.2.4.2 Reactor discontinuo Esmaltado (Batch)

En esta imagen podemos ver un reactor de tanque agitado.

Podemos apreciar que en este caso se trata de un reactor esmaltado (cerámica) con lo cual entendemos que se utiliza para trabajar con productos altamente corrosivos.

En comparación con la imagen del ejemplo anterior, podemos ver que, pese al material, presente una misma estructura y también está dotado de agitación y de encamisado, es decir la diferencia es que este reactor trabaja de modo distinto, se carga el reactivo y se deja un tiempo determinado dependiendo de la reacción y a unas condiciones de temperatura y agitación, hasta que se ha producido la reacción para posteriormente ser descargado y poder inicializar de nuevo el ciclo.



Figura 3 Reactor discontinuo esmaltad, ref. [14]

2.2.4.3 Reactor Autoclave

Puede tratarse de un reactor continuo o discontinuo, con o sin agitación.

Su principal característica es que está diseñado para trabajar a altas presiones y por ello presenta una mayor seguridad, en muchas ocasiones tanto la estructura como sus componentes pueden soportar una presión de 10000000Pa o superiores.

Además, en muchas ocasiones suelen estar enterrados en fosas para dar una mayor protección en caso de accidente



Figura 4 Reactor Autoclave, ref. [13]

2.2.4.4 Reactores en flujo pistón (PFR)

Suelen presentar una forma estructural más cilíndrica y trabajan a un flujo constante



Figura 5 Reactor en flujo de pistón, ref. [28]

2.3 Circuitos de calefacción.

Normalmente para dar un aporte de calor a los reactores, el método más utilizado en la industria es el encamisado.

El encamisado o camisa es un recubrimiento exterior por el cual podemos pasar diferentes tipos de fluidos a diferentes temperaturas para producir una variación en la temperatura del reactor mediante transferencia de calor por conducción.

El fluido más utilizado para el calentamiento suele ser el vapor a 600000, 1200000 o 2000000Pa de presión dado que a una mayor presión la temperatura del vapor también es más elevada. En otras ocasiones se puede utilizar un aceite o mono fluido en circuito cerrado que previamente será calentado o enfriado según las necesidades.

Para pequeños equipos también se puede utilizar un traceado eléctrico, que es un cable enrollado alrededor de la marmita o accesorios por el cual circula una corriente que produce un calentamiento en el cable y este a su vez transmite por conducción el calor al equipo.

Además de ser vital el calor para poder producir algunas reacciones químicas, es necesario para evitar solidificaciones de producto o incluso reducir la densidad o viscosidad del producto durante su proceso.

2.4 Circuitos de refrigeración.

Del mismo modo mencionado anteriormente, a través de un circuito encamisado podemos refrigerar el proceso. Para ello existen diversos fluidos como pueden ser el agua, agua glicolada que presenta una menor temperatura de congelación al tratarse de una mezcla de agua con etilenglicol, aceite mono fluido o salmuera que es una mezcla de agua con cloruro calcio (sal) que hace subir la densidad del agua y baja la temperatura de congelación.

El método más utilizado es el agua, y el resto se utilizan para reacción que produzcan grandes exotérmicas en las cuales es necesario refrigerar a una temperatura inferior (por debajo de 0°C). El inconveniente de estos fluidos es que es necesario un enfriamiento previo a través de compresores de amoníaco u otros mecanismos y supone un mayor coste y en algún caso como el de la salmuera presenta una mayor corrosión que puede reducir la vida útil de las canalizaciones por las que circula.

3. Cinética química.

La **cinética química** es un área de la fisicoquímica que se encarga del estudio de las velocidades de las reacciones químicas y de los mecanismos mediante los que tienen lugar, y qué eventos moleculares se efectúan mediante la reacción general (difusión, ciencia de superficies, catálisis).

La cinética química introduce la variable tiempo en el estudio de las reacciones químicas y estudia el camino que siguen los reactivos para convertirse en productos.

Muchas veces este camino necesita que los reactivos superen barreras de energía (activación) para que la reacción se produzca, y ello determina la velocidad de la reacción.

Gráfica de cinética química

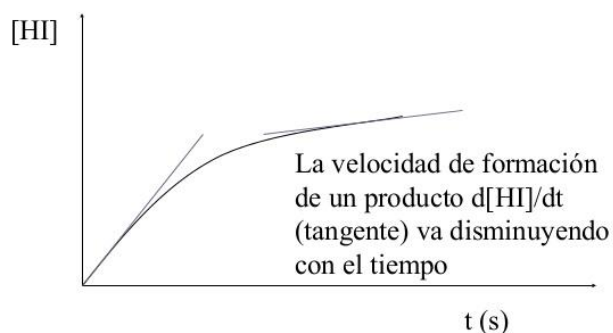


Figura 6 Gráfica de cinética química, ref. [29]

3.1 Cinètica de la reacció.

El objetivo de la cinética química como ya se ha comentado, es medir la rapidez de las reacciones químicas y encontrar ecuaciones que relacionen la rapidez con la que los reactivos reaccionan entre sí y las condiciones de temperatura, presión, agitación etc.

Experimentalmente la velocidad de una reacción puede ser descrita a partir de las concentraciones de reactivos en la reacción y una constante, sin embargo esta puede depender de numerosos factores (el solvente utilizado, el uso de catalizadores, fenómenos de transporte, material del reactor, etc.), haciendo muy complejo el proceso de determinación de velocidades de reacción y casi imposible su perfecta estimación.

Se puede clasificar a las reacciones en simples o complejas dependiendo del número de pasos o de estados de transición que deben producirse para describir la reacción química: si solo es necesario un paso (un estado de transición) se dice que la velocidad de reacción es simple y el orden de la reacción corresponde a la suma de coeficientes estequiométricos de la ecuación, de lo contrario cuando intervienen diferentes pasos, se debe proponer una serie de pasos (cada uno con un estado de transición) denominado mecanismo de la reacción que corresponda a la velocidad de reacción encontrada.

Las reacciones también se pueden clasificar cinéticamente en homogéneas (ocurre en una fase) y heterogéneas (en más de una fase). La reacción heterogénea depende del área de una superficie ya sea la de las paredes del vaso o de un catalizador sólido.

3.2 Velocidad de reacción.

La velocidad de reacción dependerá directamente de la velocidad de formación y la velocidad de descomposición. Esta velocidad no es constante y depende además de varios factores, como la concentración de los reactivos, la naturaleza de los reactivos (estado físico, grosor de la partícula, etc.), la presencia de un catalizador, la temperatura de reacción y el estado físico de los reactivos.

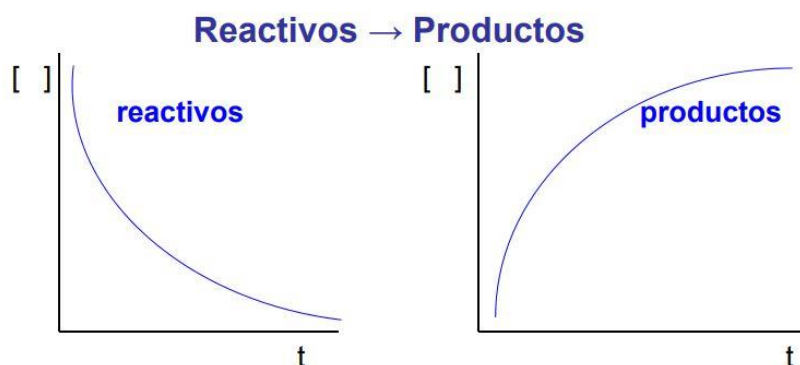


Figura 7 Evolución de las reacciones, ref. [13]

Uno de los factores más importantes es la concentración de los reactivos. Cuantas más partículas existan en un volumen, más colisiones hay entre las partículas por unidad de tiempo. Al principio, cuando la concentración de reactivos es mayor, también es mayor la probabilidad de que se den colisiones entre las moléculas, y por ello la velocidad es mayor. A medida que la reacción avanza, al disminuir la concentración de los reactivos, disminuye la probabilidad de colisión y con ello la velocidad de la reacción se ve reducida. La medida de la rapidez de reacción implica la medida de la concentración de uno de los reactivos o productos a lo largo del tiempo, esto es, para medir la velocidad de una reacción necesitamos medir bien, la cantidad de reactivo que desaparece por unidad de tiempo, o bien la cantidad de producto que aparece por unidad de tiempo. La velocidad de reacción se mide en unidades de concentración/tiempo, esto es, en $(\text{mol/L})/\text{s}$, es decir, $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$.

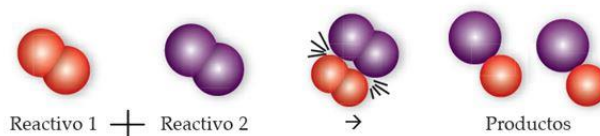


Figura 8 Proceso de reacción, ref. [23]

Para una reacci3n de la forma:



la ley de la velocidad de formaci3n es la siguiente:

$$v_r = -\frac{dc_A}{dt}$$

(Vr) es la velocidad de la reacci3n, (-dcA) es la disminuci3n de la concentraci3n del reactivo (A) en un tiempo (dt).

Esta velocidad ser3 la velocidad media de la reacci3n, ya que todas las mol3culas necesitan tiempos distintos para reaccionar.

La velocidad de aparici3n del producto es igual a la velocidad de desaparici3n del reactivo. De este modo, la ley de la velocidad se puede escribir de la siguiente forma:

$$v_r = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt}$$

Por ejemplo:



La ecuaci3n de la velocidad resultante ser3a:

$$v = \frac{-d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{-d[\text{ICl}]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HCl}]}{dt}$$

Si realizamos una representación de la concentración de Hidrógeno frente al tiempo para la reacción entre ICl 2,000M y H₂ 1,000M. La velocidad de reacción (instantánea) es igual a la tangente de la curva en el instante inicial y posteriormente veríamos que la velocidad disminuye con el transcurso del tiempo debido a la disminución de la concentración de los reactivos.

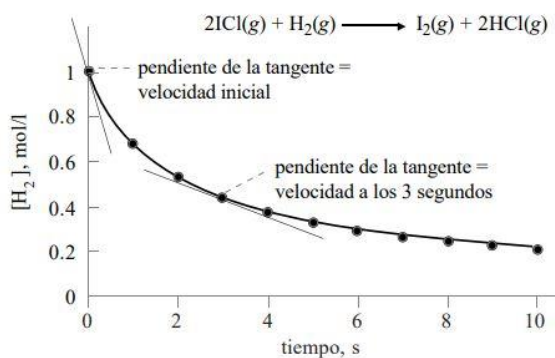


Figura 9 Ejemplo de reacción, ref. [21]

No obstante, este modelo de ecuación simplificada, no tiene en cuenta otros factores que también afectan a la velocidad de reacción como son, por ejemplo:

- La actividad química
- La cantidad de los reactivos en proporción a la cantidad de los productos y del disolvente
- La temperatura
- La energía de colisión
- La presencia de catalizadores
- La presión parcial de gases

3.2.1 Orden de la reacción.

Otro factor importante a tener en cuenta en los cálculos cinemáticos de la velocidad de reacción, es el orden de la misma.

El **orden de reacción** está definido como el orden en que las partículas de los diferentes reactivos comisionan para producir un producto. Adicionalmente, el **orden total de reacción** es la suma de los exponentes de las concentraciones en la ley de la velocidad de la reacción.

El orden de las reacciones se determina experimentalmente.

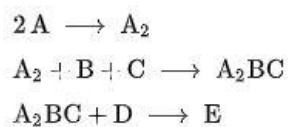
Así pues, para una reacción de la forma: $2A + B + C + D \rightarrow E$

Significa, que dos partículas (A) colisionan con una partícula (B), una partícula (C) y una partícula (D) para formar el producto (E).

Sin embargo, la probabilidad de que cinco partículas colisionen al mismo tiempo y con energía suficiente, es escasa.

Lo más probable es que dos o tres partículas colisionen y formen un **producto intermedio**, este producto intermedio colisiona con las demás partículas y forma otros productos intermedios hasta formar el producto E.

Por ejemplo:



3.2.2 Factores que afectan a la reacción.

Tal y como hemos mencionado anteriormente hay diversos factores que también afectan a la velocidad de reacción, por ello cabe la pena destacar algunos de los más significativos o comunes.

- La temperatura:

La distribución de energía cinética de las moléculas a una determinada temperatura viene dada por las curvas de Maxwell-Boltzmann

Curva Maxwell-Boltzmann

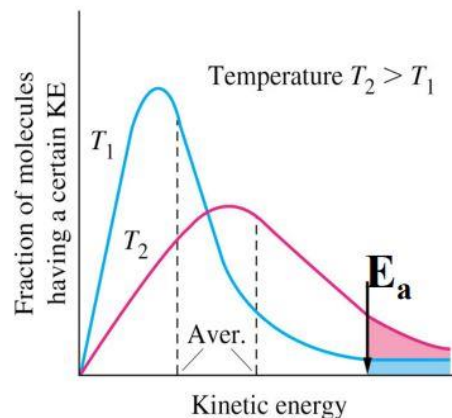


Figura 10 Curva Maxwell-Boltzmann, ref. [13]

A una temperatura T₁, una cierta fracción de moléculas poseen suficiente energía cinética para reaccionar $E_{\text{Cin}} > E_a$

A una mayor temperatura T₂, una fracción mayor de moléculas poseen la energía cinética necesaria.

Habrán más colisiones efectivas y la reacción se produce a mayor velocidad

Teniendo en cuenta que la constante de temperatura de los gases es 1,987 cal/K*¹mol podemos deducir que, para un gran número de ecuaciones, la velocidad se duplica aproximadamente cada 10°C.

Arrhenius (1889) demostró que las constantes de velocidad de muchas reacciones varían con la temperatura.

Por norma general, la velocidad de reacción aumenta con la temperatura porque al aumentarla incrementa la energía cinética de las moléculas lo que provoca, que un mayor número de moléculas alcancen la energía de activación y se mueven más rápido, provocando un incremento de choques con más frecuencia y con más energía. El comportamiento de la constante de velocidad o coeficiente cinético frente a la temperatura es:

$$\ln[A] \left(\frac{E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Si linealizamos dicha ecuación, encontraremos la ecuación de Arrhenius:

$$K = Ae^{(-E_a/RT)}$$

donde: K es la constante de rapidez, A es el factor de frecuencia (tiene en cuenta la frecuencia con la que se producen las colisiones), E_a es la energía de activación (kJ mol⁻¹) (es la energía cinética mínima de la colisión necesaria para que la reacción ocurra), T es la temperatura en Kelvin y R es la constante de los gases ideales (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)

- Estado físico de los reactivos.

Si en una reacción interactúan reactivos en distintas fases, su área de contacto es menor y la velocidad de reacción a consecuencia se ve disminuida. En cambio, si el área de contacto es mayor, será mayor.

Al encontrarse los reactivos en distintas fases aparecen nuevos factores cinéticos a analizar.

El transporte, pues en la mayoría de los casos, son mucho más lentos que la rapidez intrínseca de la reacción y son las etapas de transporte las que determinan la cinética del proceso.

No cabe duda de que una mayor área de contacto reduce la resistencia al transporte, pero también son muy importantes la difusividad del reactivo en el medio, y su solubilidad, dado que este es el límite de la concentración del reactivo, y viene determinada por el equilibrio entre las fases.

- La presión.

En una reacción química, si existe una mayor presión en el sistema, ésta va a variar la energía cinética de las moléculas.

Si existe una mayor presión, la energía cinética de las partículas va a aumentar y la reacción se va a volver más rápida; al igual que en los gases, que al aumentar su presión aumenta también el movimiento de sus partículas y, por tanto, la rapidez de reacción es mayor. Esto es válido solamente en aquellas reacciones químicas cuyos reactantes sean afectados de manera importante por la presión, como los gases.

En reacciones cuyos reactantes sean sólidos o líquidos, los efectos de la presión son ínfimos.

- La presencia de catalizadores.

Los catalizadores aumentan o disminuyen la rapidez de una reacción sin transformarse. Suelen empeorar la selectividad del proceso, aumentando la obtención de productos no deseados.

La forma de acción de los mismos es modificando el mecanismo de reacción, empleando pasos elementales con mayor o menor energía de activación.

Existen catalizadores homogéneos, que se encuentran en la misma fase que los reactivos (por ejemplo, el hierro III en la descomposición del peróxido de hidrógeno) y catalizadores heterogéneos, que se encuentran en distinta fase (por ejemplo la malla de platino en las reacciones de hidrogenación).

Los catalizadores también pueden retardar reacciones, no solo acelerarlas, en este caso se suelen conocer como retardantes o inhibidores, los cuales impiden la producción.

Los catalizadores no modifican la entalpía, la entropía o la energía libre de Gibbs de los reactivos. Ya que esto únicamente depende de los reactivos.

Positivo: acelera la velocidad.

Negativo: disminuye la velocidad.

Podemos clasificar los catalizadores de la siguiente forma:

1. Catalizadores homogéneos: se encuentran en la misma fase que los reactivos (normalmente solutos en una mezcla de reacción líquida).

Todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos.

Como inconveniente, el uso de catalizadores homogéneos dificulta la separación del catalizador con el medio reaccionante.

2. Catalizadores heterogéneos: se encuentran en una fase diferente a la de los reactivos (catalizador en fase sólida y los reactivos en fase líquida o gas).

3. Catálisis enzimática: Son grandes y complejas moléculas de proteína que actúan como catalizadores en los procesos biológicos.

Está caracterizada por selectividades muy elevadas a bajas temperaturas.

A continuació, se expone una taula comparativa del uso de catalitzadors homogèneos y heterogèneos

Catàlisis homogènea vs heterogènea		
Factores	Cat. Homogènea	Cat. Heterogènea
Condiciones de reacció	Suaves	Severas
Separació de productes y cat.	Difícil	Fàcil
Recuperació del catalitzador	Caro	No Requiere
Estabilitat tèrmica catalitzador	Baja	Alta
Tiempo de vida del catalitzador	Variable	Alto
Actividad	Alta	Variable
Selectividad	Alta	Media-baja
Sensibilidad al envenenamiento	Baja	Alta
Determinació de propietats estèriques y electròniques del catalitzador	Viable	Muy Difícil
Determinació del mecanisme	Frecuente	Muy Difícil
Problemas de difusió	Bajo	Importantes

Figura 11 Taula comparativa de catalitzadors

- La Luz.

La luz es una forma de energía. Algunas reacciones, al ser iluminadas, se producen más rápidamente, como ocurre en el caso de la reacción entre el cloro y el hidrógeno. En general, la luz arranca electrones de algunos átomos formando iones, con lo que aumenta considerablemente la rapidez de reacción.

- La energía de activación.

En 1888, el químico sueco Svante Arrhenius sugirió que las moléculas deben poseer una cantidad mínima de energía para reaccionar. Esa energía proviene de la energía cinética de las moléculas que colisionan. La energía cinética sirve para originar las reacciones, pero si las moléculas se mueven muy lento, las moléculas solo rebotarán al chocar con otras moléculas y la reacción no sucede.

Para que reaccionen las moléculas, éstas deben tener una energía cinética total que sea igual o mayor que cierto valor mínimo de energía llamado energía de activación (E_a). Una colisión con energía E_a o mayor, consigue que los átomos de las moléculas alcancen el estado de transición. Pero para que se lleve a cabo la reacción es necesario también que las moléculas estén orientadas correctamente.

La constante de la rapidez de una reacción (k) depende también de la temperatura ya que la energía cinética depende de ella. La relación entre k y la temperatura está dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{(-E_a/RT)}$$

La energía de activación, es la barrera energética que deben sobrepasar los reactivos para transformarse en productos. Por lo tanto, corresponde a la diferencia de la energía de los reactivos y a energía del complejo activado en una reacción directa.

El complejo activado es una estructura de alta energía que resulta de la combinación de las moléculas de los reactivos, que luego, puede formar el producto o volver a separarse en los reactivos originales.

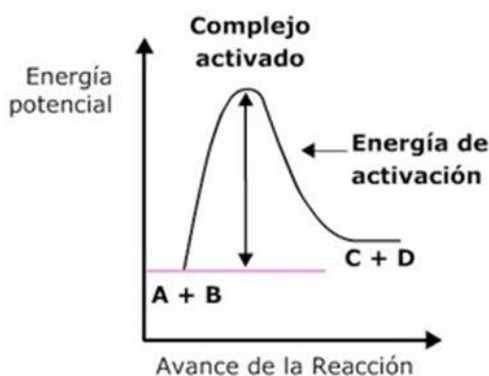


Figura 12 Avance de una reacción, ref. [21]

El estado intermedio de reacción, es decir, donde se forma el complejo activado, es un estado de transición donde hay un alto valor de energía involucrado. En dicho estado los enlaces originales se alargan y debilitan y los nuevos empiezan a formarse, por lo que es la especie química con mayor valor de energía en toda la reacción química, pero también es muy inestable y da lugar a los productos de la reacción. Debido que para formar el complejo activado los

reactivos deben vencer las fuerzas de repulsión, la energía del complejo activado es más alta que las energías de los reactivos y de los productos.

Finalmente, podemos deducir la energía de reactivos y productos de una reacción, a partir de su perfil y sabiendo también, si es una reacción exotérmica o endotérmica

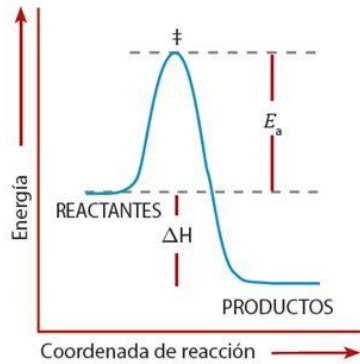


Figura 14 Perfil de reacción exotérmica, ref. [23]

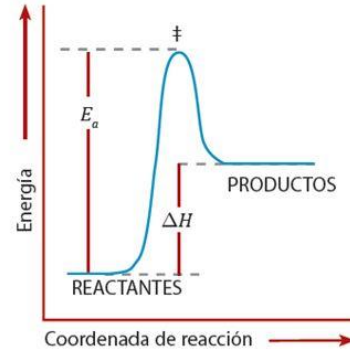


Figura 134_2 Perfil de reacción endotérmica, ref. [23]

4. Métodos de análisis químico.

4.1 Introducción:

Para comprender las reacciones químicas, un químico debe plantearse:

- ¿Cuándo se inicia la reacción? ¿Cuándo se detiene la reacción?
- ¿Cuáles son la cinética y el mecanismo de reacción?
- ¿Cuál es el efecto de esos productos intermedios transitorios?
- ¿Ha reaccionado conforme a lo previsto? ¿Se han formado subproductos y, en tal caso, por qué?
- ¿Qué sucede si la temperatura de reacción, las tasas de dosificación o las tasas de mezcla cambian?

Es por ello que resulta vital la necesidad de aportar este apartado sobre los métodos de análisis químico

4.2 Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC)

La cromatografía líquida de alta eficacia o *high performance liquid chromatography* (HPLC) es un tipo de cromatografía en columna utilizada frecuentemente en bioquímica y química analítica

El HPLC es una técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica.

En la cromatografía líquida, la fase móvil es un líquido que fluye a través de una columna que contiene a la fase fija. La separación cromatográfica en HPLC es el resultado de las interacciones específicas entre las moléculas de la muestra en ambas fases, móvil y estacionaria

A diferencia de la cromatografía de gases, la cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC, de *high-performance liquid chromatography*) no está limitada por la volatilidad o la estabilidad térmica de la muestra.

La HPLC es capaz de separar macromoléculas y especies iónicas, productos naturales lábiles, materiales poliméricos y una gran variedad de otros grupos polifuncionales de alto peso molecular. Con una fase móvil líquida interactiva, otro parámetro se encuentra disponible para la selectividad, en adición a una fase estacionaria activa.

4.2.1 ¿Como funciona?

En la *HPLC isocrática* el compuesto pasa por la columna cromatográfica a través de la fase estacionaria (normalmente, un cilindro con pequeñas partículas redondeadas con ciertas características químicas en su superficie) mediante el bombeo de líquido (fase móvil) a alta presión a través de la columna. La muestra a analizar es introducida en pequeñas cantidades y sus componentes se retrasan diferencialmente dependiendo de las interacciones químicas o físicas con la fase estacionaria a medida que avanzan por la columna. El grado de retención de los componentes de la muestra depende de la naturaleza del compuesto, de la composición, de la fase estacionaria y de la fase móvil. El tiempo que tarda un compuesto a ser eludido de la columna se denomina tiempo de retención y se considera una propiedad identificativa de un compuesto en una determinada fase móvil y estacionaria. La utilización de presión en este tipo de cromatografías incrementa la velocidad lineal de los compuestos dentro de la columna y reduce así su difusión dentro de la columna mejorando la resolución de la cromatografía. Los disolventes más utilizados son el agua, el metanol y el acetonitrilo. El agua puede contener tampones, sales, o compuestos como el ácido trifluoroacético, que ayudan a la separación de los compuestos.

Una mejora introducida en la técnica de HPLC descrita fue la variación en la composición de la fase móvil durante el análisis, conocida como *elución en gradiente*. Un gradiente normal en una cromatografía de fase reversa puede empezar a un 5% de acetonitrilo y progresar de forma lineal hasta un 50% en 25 minutos. El gradiente utilizado varía en función de la hidrofobicidad del compuesto. El gradiente separa los componentes de la muestra como una función de la afinidad del compuesto por la fase móvil utilizada respecto a la afinidad por la fase estacionaria. En el ejemplo, utilizando un gradiente agua/acetonitrilo los compuestos más hidrofílicos eludirán a mayor concentración de agua, mientras que los compuestos más hidrofóbicos eludirán a concentraciones elevadas de acetonitrilo. A menudo, hace falta realizar una serie de pruebas previas con tal de optimizar el gradiente de forma que permita una buena separación de los compuestos.

4.2.2 Modos de separación.

➤ Cromatografía de fase normal

La cromatografía de fase normal *HPLC* (NP-*HPLC*) fue el primer tipo de sistema *HPLC* utilizado en el campo de la química, y se caracteriza por separar los compuestos sobre la base de su polaridad. Esta técnica utiliza una fase estacionaria polar y una fase móvil apolar, y se utiliza cuando el compuesto a analizar es polar. El compuesto polar se asocia y es retenido por la fase estacionaria. La fuerza de adsorción aumenta a medida que aumenta la polaridad del compuesto y la interacción entre el compuesto polar y la fase estacionaria polar (en comparación a la fase móvil) aumenta el tiempo de retención.

La fuerza de interacción no sólo depende de los grupos funcionales del compuesto de interés, sino también en factores estéricos, de forma que los isómeros estructurales a menudo se pueden diferenciar el uno del otro. La utilización de disolventes más polares en la fase móvil disminuye el tiempo de retención de los compuestos mientras que los disolventes más hidrofóbicos tienden a aumentar el tiempo de retención.

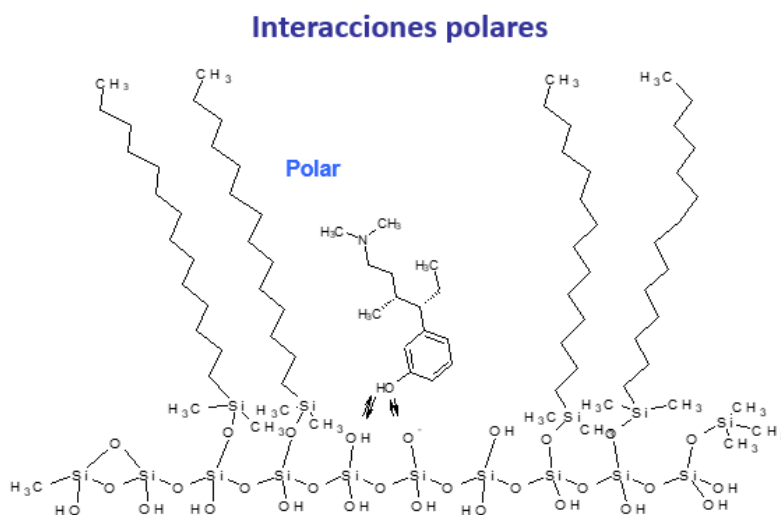


Figura 15 Interacciones polares, ref. [17]

Este método dejó de utilizarse en los años 1970 con la incorporación del *HPLC* de fase reversa.

➤ **Cromatografia de fase inversa (o reversa)**

La HPLC de fase inversa (RP-HPLC) consiste en una fase estacionaria apolar y una fase móvil de polaridad moderada. Una de las fases estacionarias más comunes de este tipo de cromatografía es la sílica tratada con RMe_2SiCl , donde la R es una cadena alquil tal como $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ o C_8H_{17} . El tiempo de retención es mayor para las moléculas de naturaleza apolar, mientras que las moléculas de carácter polar fluyen más rápido.

El tiempo de retención aumenta con la adición de disolvente polar a la fase móvil y disminuye con la introducción de disolventes más hidrofóbicos. La cromatografía de fase reversa es tan utilizada que a menudo se lo denomina HPLC sin ninguna especificación adicional.

La cromatografía de fase reversa se basa en el principio de las interacciones hidrofóbicas que resultan de las fuerzas de repulsión entre un disolvente relativamente polar, un compuesto relativamente apolar, y una fase estacionaria apolar. La fuerza conductora en la unión del compuesto a la fase estacionaria es la disminución del área del segmento apolar del analito expuesto al disolvente. Este efecto hidrofóbico está dominado por el aumento de la entropía, y la consecuente disminución de la energía libre, asociada con la minimización de la interfase compuesto-disolvente polar

Las características del compuesto de interés juegan un papel muy importante en la retención. En general, un compuesto con una cadena alquil larga se asocia con un tiempo de retención mayor porque aumenta la hidrofobicidad de la molécula. Aun así, las moléculas muy grandes pueden ver reducida la interacción entre la superficie del compuesto y la fase estacionaria. El tiempo de retención aumenta con el área de superficie hidrofóbica que suele ser inversamente proporcional al tamaño del compuesto. Los compuestos ramificados suelen eludir más rápidamente que sus isómeros lineales puesto que la superficie total se ve reducida.

Aparte de la hidrofobicidad de la fase inmóvil, otras modificaciones de la fase móvil pueden afectar la retención del compuesto; por ejemplo, la adición de sales inorgánicas provoca un aumento lineal en la tensión superficial, y como la entropía de la interfase compuesto-disolvente está controlada precisamente por la tensión superficial, la adición de sales tiende a aumentar el tiempo de retención.

Otra variable importante es el pH puesto que puede cambiar la hidrofobicidad del compuesto. Por este motivo, la mayoría de métodos utilizan un tampón como el fosfato de sodio para controlar el valor del pH. Estos tampones controlan el pH, pero también neutralizan la carga o cualquiera resto de sílica de la fase estacionaria que haya quedado expuesta y actúan como

contraiones que neutralizan la carga del compuesto. El efecto de los tampones sobre la cromatografía puede variar, pero en general mejoran la separación cromatográfica.

Las columnas de fase reversa se echan a perder con menor facilidad que las columnas de silica normales. Aun así, muchas columnas de fase reversa están formadas por silica modificada con cadenas alquil y no se deben utilizar nunca con bases en medio acuoso puesto que éstas podrían dañar el esqueleto de silica subyacente. Las columnas se pueden utilizar en ácidos en medio acuoso, pero no deberían estar expuestas demasiado tiempo al ácido porque puede corroer las partes metálicas del aparato de HPLC.

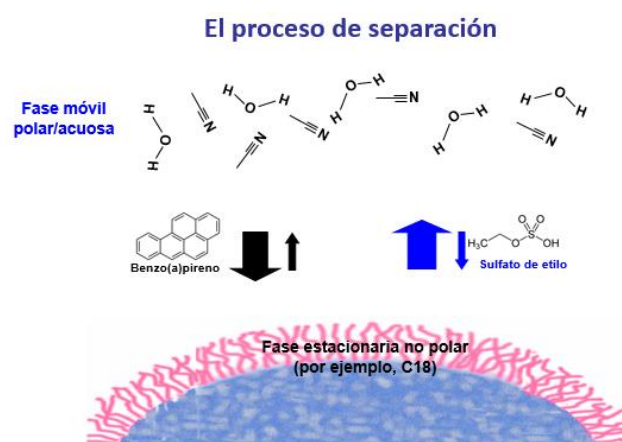


Figura 16 Interacciones no polares, ref. [17]

➤ Cromatografía de exclusión molecular

La cromatografía de exclusión molecular, también conocida como cromatografía por filtración en gel, separa las partículas de la muestra en función de su tamaño. Generalmente se trata de una cromatografía de baja resolución de forma que se suele utilizar en los pasos finales del proceso de purificación. También es muy útil para la determinación de la estructura terciaria y la estructura cuaternaria de las proteínas purificadas.

La cromatografía de filtración molecular es un método de cromatografía en columna por el cual las moléculas se separan en solución según su peso molecular.

En esta cromatografía, la fase estacionaria consiste en largos polímeros entrecruzados que forman una red tridimensional porosa. A los fines prácticos, las columnas se empaquetan con pequeñas partículas esféricas formadas por esos polímeros entrecruzados. En consecuencia,

estas partículas son porosas, y el tamaño de los poros es tal que algunas moléculas (las demasiado grandes) no podrán ingresar a esos poros, en tanto que otras (las suficientemente pequeñas) podrán pasar libremente. Los poros quedan conectados formando una malla o red, lo cual determina una serie de caminos a ser recorridos por las moléculas que acceden al interior de esta.

➤ **Cromatografía de intercambio iónico**

En la cromatografía de intercambio iónico, la retención se basa en la atracción electrostática entre los iones en solución y las cargas inmovilizadas a la fase estacionaria. Los iones de la misma carga son excluidos mientras que los de carga opuesta son retenidos por la columna. Algunos tipos de intercambiadores iónicos son: Resinas de poliestireno, intercambiadores iónicos de celulosa y dextranos (geles) y Silica porosa o vidrio de tamaño de poro controlado. En general los intercambiadores iónicos favorecen la unión de iones elevada carga y radio pequeño. Un incremento en la concentración del contraión (respecto a los grupos funcionales de la resina) reduce el tiempo de retención. Un incremento en el pH reduce el tiempo de retención en las cromatografías de intercambio catiónico mientras que una disminución del pH reduce el tiempo de retención en las cromatografías de intercambio aniónico.

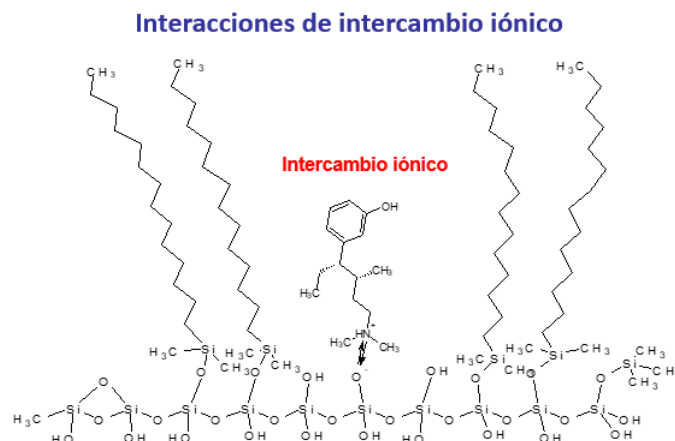


Figura 17 Interacciones iónicas, ref. [17]

➤ Cromatografía basada en bioafinidad

Este tipo de cromatografía se basa en la capacidad de las sustancias biológicamente activas de formar complejos estables, específicos y reversibles. La formación de estos complejos involucra la participación de fuerzas moleculares como las interacciones de Van der Waals, interacciones electrostáticas, interacciones dipolo-dipolo, interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrógeno entre las partículas de la muestra y la fase estacionaria.

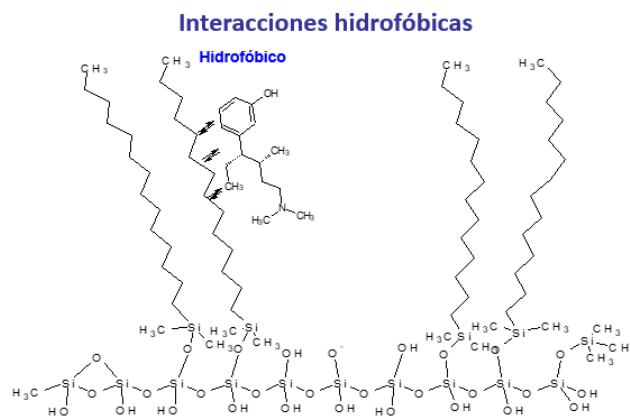


Figura 18 Interacciones Hidrofóbicas, ref. [17]

4.3 Espectroscopia de absorción infrarroja (IR)

La espectroscopia de absorción infrarroja (IR) es el método de análisis molecular basado en la radiación infrarroja, utilizado para determinar las estructuras de moléculas con características de absorción de la radiación infrarroja según su vibración molecular. La región IR va de 12.800 a 10 cm^{-1} y se puede dividir en la región de IR cercano (NIR) (12.800-4000 cm^{-1}), IR medio (4.000-400 cm^{-1}) e IR lejano o FAR-IR (50-400 cm^{-1}). El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de esta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia

La IR se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales). O sea que, una molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético de IR en el caso en que exista una diferencia en el momento bipolar de la molécula mientras ocurre un movimiento vibracional rotacional y cuando la frecuencia asociada con la radiación resuena con el movimiento vibracional.

Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas. Se puede decir entonces, que en un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada una de estas bandas correspondería a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Se sostiene entonces que el conjunto constituye la huella dactilar del compuesto. Cada compuesto tendrá entonces un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojos, en esto se basa la eficacia de la IR.

Una molécula puede vibrar de muchas maneras, y cada una de ellas se denomina modo vibracional

DIRECCION	SIMETRICA	ASIMETRICA
RADIAL	Estiramiento simétrico	Estiramiento asimétrico
LATITUDINAL	Tijera	Balanceo
LONGITUDAL	Meneando	Retorcedura

Figura 19 Tipos vibracionales

Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, polímeros, geles, fibras, films, gases o superficies son algunos ejemplos.

➤ MÉTODO TÍPICO

Un haz de luz infrarroja es generado y dividido en dos rayos. Uno pasa por la muestra, y el otro por una referencia que suele ser la sustancia en la que está disuelta o mezclada la muestra. Ambos haces se reflejan de vuelta al detector, pero primero pasan a través del separador, que alterna rápidamente cuál de los dos rayos entra en el detector. Las dos señales se comparan y, a continuación, se registran los datos.

Hay dos razones por las que se utiliza una referencia:

- 1) Evita que las fluctuaciones de energía eléctrica de la fuente afecten a los resultados finales, ya que tanto la muestra como la referencia se ven afectadas del mismo modo. Por esa misma razón, también impide la influencia de variaciones sobre el resultado final, debido al hecho de que la fuente no necesariamente emite la misma intensidad de luz para todas las longitudes de onda
- 2) Permite que los efectos del disolvente se anulen, porque la referencia es normalmente la forma pura del disolvente en el que se encuentra.

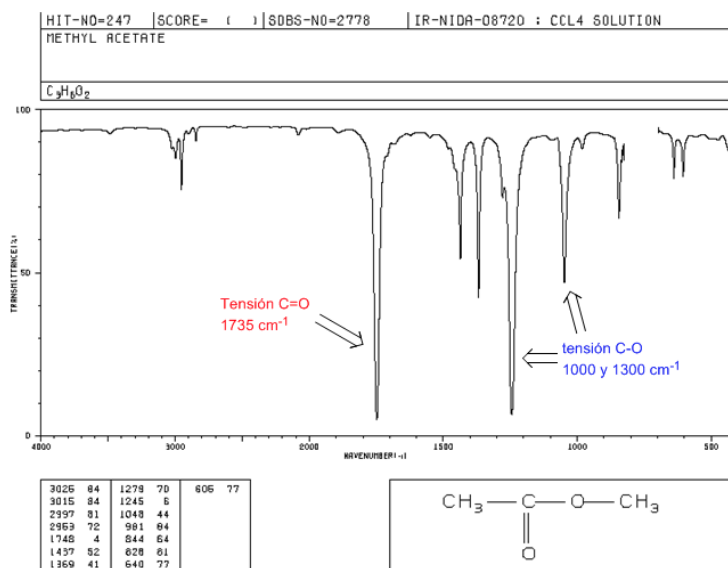


Figura 20 Espectroscopia IR, ref. [30]

4.4 Espectroscopia infrarroja (FTIR).

4.4.1 ¿Qué es?

Espectroscopia infrarroja FTIR significa infrarrojos por transformada de Fourier y es el método preferido para la espectroscopia de infrarrojos. Cuando la radiación de infrarrojos alcanza una muestra, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte la atraviesa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa la «huella» molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopia de infrarrojos se debe a que distintas estructuras químicas (moléculas) producen distintas huellas espectrales.

La espectroscopia FTIR permite a los científicos medir tendencias y perfiles de reacción en tiempo real, proporcionando información muy específica sobre la cinética, el mecanismo, las vías y la influencia de las variables de reacción en el rendimiento. Gracias al uso de la espectroscopia FTIR *in situ* se puede realizar un seguimiento directo de los reactantes, reactivos, productos intermedios, productos y subproductos a medida que cambian durante el curso de la reacción. Esta técnica innovadora proporciona información crítica a los científicos a medida que investigan, desarrollan y optimizan compuestos químicos, rutas sintéticas y procesos químicos.

4.4.2 ¿Como funciona?

Para una mayor comprensión sobre esta técnica, podemos decir que la transformada de Fourier (FT) consiste en la conversión de la salida del detector en un espectro interpretable y el conjunto (FTIR) consiste en la obtención de espectros con patrones que proporcionan información estructural.

La espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de análisis para obtener el espectro infrarrojo con mayor rapidez. En lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz IR (con todas las longitudes de onda de pista utilizada) a través de un interferómetro. Después de pasar por la muestra, la señal medida da el interferograma. La realización de una transformada de Fourier de la señal produce un espectro idéntico al de la espectrometría infrarroja convencional (dispersiva).

Hay cuatro técnicas de muestreo, es importante elegir cuidadosamente la técnica de muestreo ya que, para análisis específicos, la técnica de manipulación de la muestra debe ser la más eficiente y así adquirir los datos del espectro con la máxima calidad posible para aumentar la fiabilidad de los resultados.

Las cuatro técnicas son:

➤ Transmisión:

En este método de medida, la radiación IR atraviesa la muestra registrándose la cantidad de energía absorbida por la muestra. A partir de la comparación de la radiación registrada tras atravesar la muestra, con un experimento de referencia se obtiene el espectro IR. Esta técnica permite analizar con los accesorios adecuados, muestras gaseosas, líquidas y sólidas. En caso de muestras sólidas, éstas se muelen junto con KBr en polvo (ópticamente transparente) y se prensa para obtener una pastilla delgada que se expone a la radiación infrarroja.

Es especialmente recomendable para análisis cualitativos.

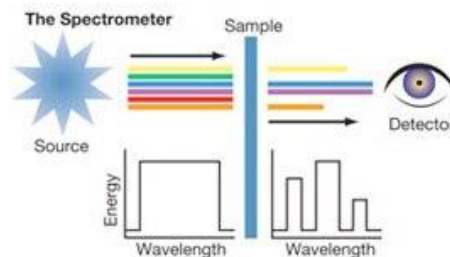


Figura 21 Espectroscopia FTIR, Transmisión, ref. [4]

➤ Reflectancia total atenuada (ATR):

Es un modo de muestreo en el que el haz IR se proyecta en un cristal de alto índice de refracción. El haz se refleja en la cara interna del cristal y crea una onda evanescente que penetra en la muestra. Ésta debe estar en íntimo contacto con el cristal. Parte de la energía de la onda evanescente es absorbida y la radiación reflejada (con la información química de la muestra) es conducida al detector. Se trata de un método muy versátil que permite la medida de muestras líquidas y sólidas sin prácticamente preparación de las mismas.

La técnica ATR es ideal para muestras muy absorbentes o gruesas, las cuales suelen producir picos intensos si se miden mediante la transmisión. Esta técnica funciona bien con estas muestras porque la intensidad de las ondas evanescentes se reduce exponencialmente con la distancia desde la superficie del cristal de ATR, lo que tiene como resultado que la técnica sea en general insensible al grosor de la muestra.

Algunos sólidos idóneos para la técnica ATR son las muestras sólidas homogéneas, la capa superficial de un sólido de varias capas o el revestimiento de un sólido. Incluso los sólidos duros de forma irregular se pueden analizar con un material de cristal para ATR duro, como el diamante.

Además, en esta técnica, la muestra no precisa de ninguna preparación previa al análisis.

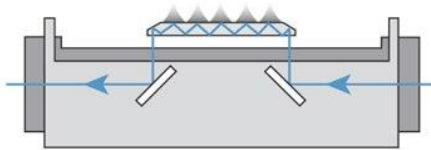


Figura 22 Espectroscopia FTIR, ATR, ref. [4]

➤ Reflexión especular:

La radiación infrarroja es reflejada sobre la muestra. Analizando la radiación reflejada y comparándola con la radiación incidente se obtiene información molecular de la muestra. Para utilizar esta técnica de medida la muestra debe ser reflectante o estar colocada sobre una superficie reflectante.

Es una técnica de medición de la superficie que funciona según el principio de eficacia de la reflexión. Este principio establece que todas las muestras tienen un índice de refracción que varía según la frecuencia de la luz a la que están expuestas. En lugar de examinar la energía que atraviesa la muestra, la reflectancia especular auténtica mide la energía que se refleja en la superficie de una muestra o su índice de refracción.

La reflectancia especular se suele usar para el análisis de muestras orgánicas e inorgánicas con superficies reflectantes amplias y planas.

Esta técnica de medición no presenta ningún contacto con la muestra y no ocasiona ningún daño a la muestra

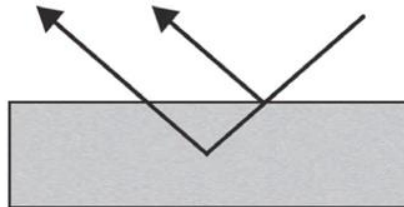


Figura 23 Espectroscopia FTIR, reflexión especular, ref. [4]

➤ Reflectancia difusa:

Cuando un haz de infrarrojos se dirige a un material compuesto por partículas finas, el haz incidente puede interactuar con la partícula de varias formas. En primer lugar, la radiación puede ser reflejada por la superficie superior de la partícula, sin penetrar en la partícula. En segundo lugar, la luz puede sufrir múltiples reflexiones de las superficies de las partículas sin penetrar en la partícula. La auténtica reflectancia difusa resulta de la penetración de la radiación incidente en una o varias partículas de la muestra y la posterior dispersión de la matriz de la muestra.

Esta técnica permite recopilar excelentes datos cuantitativos y cualitativos tras una adecuada preparación de la muestra, no obstante, para datos cuantitativos es preferible el uso de las técnicas de ATR y Transmisión.

Se utiliza habitualmente para el análisis de muestras orgánicas e inorgánicas,

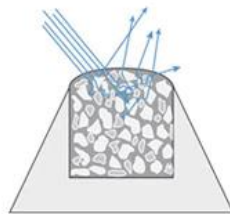


Figura 24 Espectroscopia FTIR, reflectancia difusa, ref. [4]

4.4.3 ¿Qué tipos de muestras se pueden analizar?

Se pueden obtener espectros de una calidad excelente para muchos tipos de muestras mediante la transmisión. La técnica de transmisión se puede usar de forma independiente o en combinación con accesorios, como microscopios y celdas de líquido o gas para analizar lo siguiente:

- Polvos orgánicos en gránulos o en una suspensión muy espesa
- Polvos termoplásticos
- Polímeros solubles
- Películas de polímero finas
- Polímeros de forma regular (con preparación)
- Polímeros de forma irregular (con preparación)
- Películas de polímero oscuras (sin relleno de carbono)
- Líquidos (fluidos o viscosos)
- Gases (desde altas concentraciones hasta cantidades mínimas)

4.4.4 Aplicaciones.

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas espectroscópicas más versátiles y de mayor aplicación. Algunas de las aplicaciones más importantes son:

- Caracterización e identificación de materiales
 - Polímeros y plásticos
 - Sólidos inorgánicos (minerales, catalizadores, materiales compuestos...)
- Análisis de productos farmacéuticos y de síntesis.
- Análisis de contaminantes
- Ciencia Forense (identificación)
- Biomedicina (análisis de tejidos)
- Conservación artística (análisis de pigmentos, materiales utilizados...)
- Industria del reciclaje (identificación de materiales poliméricos)
- Agricultura y alimentación (IR cercano)
- Seguimiento de procesos químicos
 - Polimerizaciones, curado, reticulaciones...
 - Reacciones catalíticas.

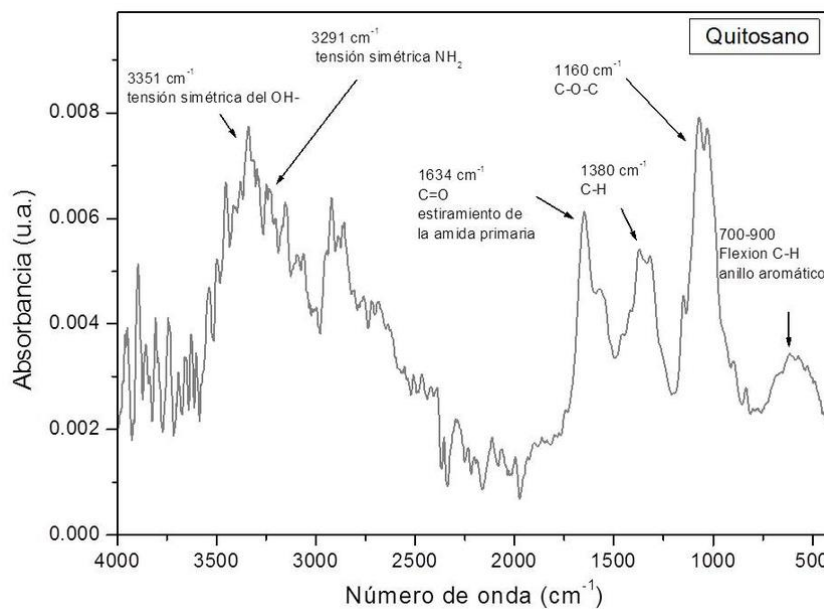


Figura 25 Espectroscopia FTIR, ref. [31]

4.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromática. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesidad de ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis. Es decir, es un método NO DESTRUCTIVO.

Esta técnica está basada en hacer incidir un haz de luz monocromática de baja frecuencia sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una pequeña fracción presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia que la incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición molecular de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman.

Dichas variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. A cada uno de esos movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

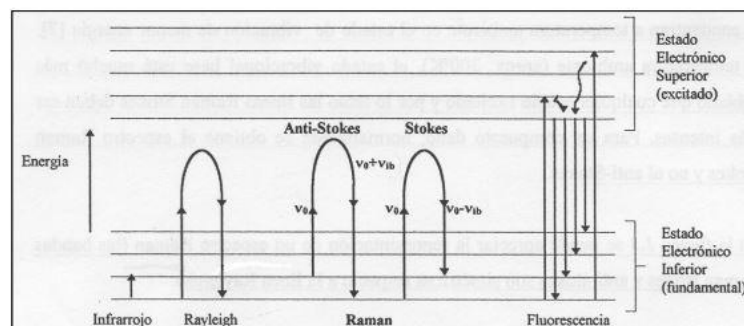


Figura 26 Dispersión RAMAN, ref. [7]

Con esta técnica se puede analizar la composición química de compuestos orgánicos e inorgánicos si necesidad de preparación ni destrucción de la muestra, además se pueden analizar compuestos en cualquier estado: solido, liquido o gaseoso. Es por ello que la espectroscopia Raman es una de las técnicas analíticas más potentes de las existentes en la actualidad y posiblemente una de las que mejor se adapta a las exigencias del análisis.

La espectrometría Raman se utiliza comúnmente en química, ya que la información vibracional es muy específica para los enlaces químicos de las moléculas. Por lo tanto, proporciona una huella dactilar de la molécula que puede ser identificada. La región de huella digital de las moléculas orgánicas está en el rango de 500-2000 cm^{-1} .

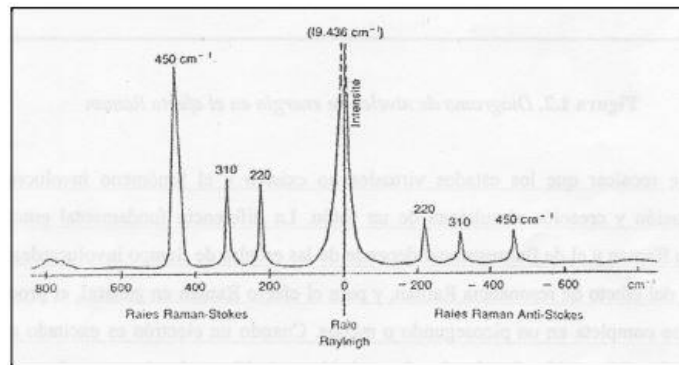


Figura 27 Espectroscopia RAMAN, ref. [7]

Se suele utilizar en diferentes ámbitos, algunos de ellos son: La industria Petroquímica, aplicaciones Biomédicas, la industria alimentaria, el medio ambiente, análisis de polímeros o la identificación de materiales

Es por ello, que existe una gran variedad de tipos avanzados de espectroscopia Raman, incluyendo la superficie realzada Raman, punta realzada Raman, Raman polarizado, Raman estimulado, transmisión Raman, espacial compensado Raman, y la hiper-Raman.

4.5.1¿Como funciona?

Típicamente, una muestra es iluminada con un rayo láser. La luz del punto iluminado es recogida con un lente y es enviada a un monocromador. Debido a la dispersión elástica de Rayleigh, las longitudes de onda cercanas a la línea del láser son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida es dispersada sobre un detector.

Componentes del sistema:

- Una o más fuentes de luz de monocromáticas (láseres)
- Lentes (tanto para enfocar la luz en la muestra como para recoger la luz dispersada)
- Filtros (para purificar la luz reflejada y dispersada de manera que se recoja solo la luz Raman)
- Un medio para dividir la luz en sus colores constituyentes (normalmente una rejilla de difracción o un prisma)
- Un detector muy sensible (para detectar luz débil)
- Un dispositivo, como un ordenador, para controlar todo el sistema, mostrar el espectro y permitir analizar esta información

4.6 Conclusiones.

En la actualidad el método analítico más utilizado en el mundo de la industria química continúa siendo la cromatografía HPLC, pero debido a las necesidades del mundo de la industria química y la evolución e investigación, han otorgado al mundo de las analíticas químicas, de nuevos métodos de análisis no destructivos y con mayores prestaciones como son la espectroscopia Raman y la espectroscopia infrarroja FTIR.

Normalmente, para obtener información sobre las reacciones, se toman muestras para su análisis fuera de línea mediante HPLC. En el caso de las sustancias químicas en las que la extracción de la muestra provoca la pérdida de información clave, o son tóxicas o peligrosas, este procedimiento no es sencillo. Además, los químicos deben estar presentes para tomar la muestra y esperar los resultados antes de poder comenzar el análisis de reacción.

El uso de la cromatografía HPLC implica que, para cada reacción, se han de seguir unos tiempos de proceso teóricos, es decir, se opera con una estimación de tiempos y la necesidad de extracciones de muestras para analizar y asegurarse que el proceso ha finalizado o de lo contrario, se alargan los tiempos y se vuelve a repetir la toma de muestras.

En la realidad experimental, cada reacción está condicionada a multitud de variables que hacen casi imposible su predicción exacta aun y que las cantidades de reactivos sean las mismas, es decir, un mismo producto A en ocasiones puede tardar 8 horas a producirse a la reacción y ese mismo producto A en otras ocasiones puede tardar 6 o 10 horas.

Estos problemas tienen implicaciones como:

- La muestra puede no ser representativa.
- La destrucción de la sustancia intermedia conduce a una hipótesis incorrecta de la vía.
- Falta de comprensión de los sistemas sensibles al aire, tóxicos, explosivos o presurizados.
- Tiempos de desarrollo más largos debido a datos erróneos porque la reacción cambió.
- Los eventos críticos que afectan a la calidad del producto o del proceso pueden pasar desapercibidos.

Por ello debido a la alta competitividad industrial es preciso evolucionar y centrarse en estos nuevos métodos analíticos que nos ofrecen mayores prestaciones.

Así pues, si nos centramos en estos dos nuevos métodos de análisis cabe realizar una breve comparación para ver que sistema es más idóneo para nuestro propósito o cual resulta más eficiente para nuestro proceso o sustancia a analizar.

4.6.1 Comparativa RAMAN vs FTIR

Aunque las espectroscopias FTIR y Raman ofrecen información complementaria y, a menudo, son intercambiables, existen algunas diferencias prácticas que influyen en cuál de ellas es la óptima para un experimento determinado. La mayor parte de la simetría molecular permitirá tanto la actividad de Raman como la de IR. Un caso especial es si la molécula contiene un centro de inversión. En una molécula que contiene un centro de inversión, las bandas Raman y las bandas IR son mutuamente excluyentes, es decir, el enlace será Raman activo o IR activo, pero no ambos. Una regla general es que los grupos funcionales que tienen grandes cambios en los dipolos son fuertes en IR, mientras que aquellos que tienen cambios débiles en los dipolos o un alto grado de simetría, se verán mejor en los espectros de Raman. Por ello:

➤ **Debemos escoger la espectroscopia Raman en estos casos:**

- La investigación de los enlaces de carbono en anillos alifáticos y aromáticos es de interés primario
- Enlaces que son difíciles de ver en FTIR (es decir, O-O, S-H, C=S, N=N, C=C, etc.)
- El examen de las partículas en solución es importante, por ejemplo, polimorfismo
- Los modos de frecuencia más baja son importantes (por ejemplo, óxidos inorgánicos)
- Se investigan las reacciones en medios acuosos
- Reacciones en las que la observación a través de una ventana de reacción es más fácil y segura (por ejemplo, reacciones catalíticas de alta presión, polimerizaciones, etc.)
- La investigación de los modos de red de frecuencia más baja es de interés
- Investigación de la iniciación de la reacción, el punto final y la estabilidad del producto de reacciones bifásicas y coloidales

➤ **Debemos escoger la espectroscopia FTIR en estos casos:**

- Estudio de las reacciones en fase líquida
- Reacciones en las que los reactantes, reactivos, disolventes y especies de reacción presentan fluorescencia
- Los enlaces con fuertes cambios en los dipolos son importantes, por ejemplo, C=O, O-H, N=O
- Reacciones en las que los reactivos y reactantes se encuentran con un nivel de concentración bajo

- Reacciones en las que las bandas de disolventes son fuertes en Raman y pueden inundar la señal de especies clave
- Reacciones en las que los productos intermedios de esa forma son IR activos

En definitiva, queda claro que para el propósito de nuestro proyecto debemos escoger la espectroscopia FTIR.

Así pues, nos hemos centrado en particular en el uso de un sensor de espectroscopia FTIR, el sensor **ReactIR 45P HL** de la compañía **METTLER TOLEDO**

4.7 Sensor espectroscopia FTIR con ReactIR 45P HL in situ de METTLER TOLEDO

Este sensor nos permite medir tendencias y perfiles de reacción en tiempo real, proporcionando información muy específica sobre la cinética, el mecanismo, las vías y la influencia de las variables de reacción en el rendimiento. Gracias al uso de la espectroscopia FTIR in situ podemos realizar un seguimiento directo de los reactantes, reactivos, productos intermedios, productos y subproductos a medida que cambian durante el curso de la reacción. Además, el sensor ReactIR proporciona información crítica a los científicos a medida que investigan, desarrollan y optimizan compuestos químicos, rutas sintéticas y procesos químicos.



Figura 28 Sensor ReactIR 45P HL de METTLER TOLEDO, ref. [6]

Puesto que la transferencia de un proceso químico del laboratorio a la fase de fabricación puede resultar una tarea difícil con la aplicación de este sensor, conseguiremos una comprensión exhaustiva de la reacción, determinando el inicio, la progresión y el punto final de esta e identificando las alteraciones del proceso. **ReactIR 45P HL** permite transferir de forma satisfactoria los procesos del laboratorio al entorno de producción y la planta piloto al mismo tiempo que cumple los exigentes requisitos de seguridad del equipo eléctrico usado en zonas peligrosas o restringidas. Al realizar el seguimiento de parámetros cruciales en tiempo real, se mejora la calidad y el diseño de los procesos, y, además, se eliminan la variación en los procesos continuos y los fallos en el lote.

La tecnología de muestreo está disponible para casi todas las reacciones y procesos químicos, y en cualquier condición de proceso. Estos sensores son adecuados para estudiar hidrogenaciones, reacciones Grignard, halogenaciones y reacciones de cloruro de acilo, entre otros muchos procesos químicos.

Con el fin de obtener los mejores datos y analizar las reacciones rápidamente, hay cinco áreas que la espectroscopia FTIR de ReactIR aprovecha para que la comprensión de las reacciones sea más fácil.

**** Información Obtenida de la web de Mettler Toledo, ref. [6]*

1 El mayor rendimiento en su segmento

Desde la sonda hasta el detector y el software, ReactIR está optimizado para su uso en la región de la “huella dactilar” de la mitad del espectro infrarrojo, lo que da como resultado un sistema altamente sensible para obtener información molecular rápida y precisa.

2 One Click Analytics

El software iC IR, diseñado específicamente para análisis de reacciones de resolución temporal, combina un algoritmo de selección de picos con inteligencia de grupo funcional para reducir drásticamente el tiempo de análisis. Los usuarios combinan el conocimiento de su química con un flujo de trabajo de análisis de datos automatizado para asegurar una recogida e interpretación correctas en cada experimento.

3 Amplia gama de sensores in situ para la espectroscopia FTIR

Los sensores, diseñados para funcionar en intervalos de baja a alta temperatura, de baja a alta presión y en condiciones ácidas, básicas, cáusticas, oxidantes y acuosas, permiten el análisis de prácticamente cualquier tipo de proceso químico.

4 Soluciones de espectroscopia FTIR del laboratorio a la planta

La espectroscopia FTIR de ReactIR, que es lo suficientemente pequeña como para caber en una vitrina de gases, con clasificación ATEX para adaptarse en una planta y con tecnología de muestreo para tomar muestras de cualquier reacción o proceso, puede usarse para demostrar que lo que ocurre en la planta es lo que se observó en el laboratorio.

5 Amplia experiencia con la espectroscopia FTIR

METTLER TOLEDO es una empresa con más de 30 años de experiencia especializada en el análisis de reacciones. Este es nuestro enfoque y nuestra pasión. Hemos incorporado esta experiencia a la espectroscopia FTIR adaptada a sus necesidades.

4.7.1 Tabla especificaciones ReactIR 45P HL in situ de METTLER TOLEDO

Zona de Uso	Laboratorio, planta piloto o producción
Software	iC IR; iC Process
Detector	DTGS; SE MCT
Intervalo óptico (unidad base)	4.000 – 650 cm ⁻¹
Requisitos de purgado	Sí
Dimensiones	457 mm x 774 mm x 310 mm
Peso	45 kg
Comunicación	Ethernet TCP/IP con terminación CL, fibra óptica simultánea
Resolución	4 cm ⁻¹ máximo
Intervalo de funcionamiento (Temp.)	0 °C – 35 °C
Ventana óptica del sensor	2.500-650 cm ⁻¹ máximo (sensor de fibra); 4.000-650 cm ⁻¹ (Sentinel)
Materiales húmedos	Aleación C-22; Diamante o silicona; Oro
Presión del sensor (máxima)	10700000 Pa (Sentinel); 6900000 Pa (sensor de fibra de 6,3 y 9,5 mm)
Temperatura del sensor (máxima)	180 °C (sensor de fibra); 200 °C (Sentinel)
ATEX	Clasificación de zona: PELIGROSA, CUMPLIDA Marca E112462, UL61010-1 y CSA C22.2 n.º 61010-1; Conformidad ATEX: TRAC12ATEX0001X, Marcado del equipo: Ex d op pr px [ia IIC] IIB+H2 T4 Gb; NFPA 496, clase I, división 1, grupos B, T4
Rango de pH del sensor	1-14 (diamante); 1-9 (Silicón)
Clasificación de protección	IP54
Número de material	14474485

Figura 29 Especificaciones sensor ReactIR 45P HL, ref. [6]

5. Propiedades de los materiales.

Debido a la importancia de los efectos adversos que se pueden ocasionar o producir en las reacciones químicas por el uso de sustancias de diversas propiedades químicas como pueden ser la corrosión o la oxidación es de vital importancia considerar los materiales que componen la planta.

En un proceso químico industrial, las reacciones producidas pueden ser muy distintas las unas de las otras, por ejemplo, podemos realizar reacciones ácidas que contengan algún tipo de ácido como podría ser el ácido sulfúrico o ácido clorhídrico y en otras ocasiones las reacciones pueden ser básicas, si por ejemplo se utiliza sosa caústica como reactivo. Así pues, además de los factores de corrosión y oxidación, debemos tener en cuenta el factor de PH.

Otro punto a tener en cuenta es la resistencia térmica de los materiales, ya que en nuestra planta podemos llegar a altas temperaturas en el proceso de reacción.

Así pues, cabe destacar que nuestra planta no ha sido diseñada para el uso en reacciones de altas corrosiones ni oxidaciones ya que el elemento principal (la marmita) y sus componentes son de acero inoxidable 316L.

Por ello es importante, representar las propiedades de esta aleación:

El **acero inoxidable Tipo 316** es un acero inoxidable de cromo níquel austenítico que contiene molibdeno. Esta adición aumenta la resistencia a la corrosión general, mejora la resistencia a picaduras de soluciones de iones de cloruro y proporciona mayor resistencia a temperaturas elevadas. Las propiedades son similares a las del Tipo 304, excepto que esta aleación es un poco más sólida a temperaturas elevadas. La resistencia a la corrosión es mejor, particularmente contra ácidos sulfúrico, hidróclorhídrico, acético, fórmico y tartárico; sulfatos ácidos y cloruros alcalinos. El **acero inoxidable del Tipo 316L** es una versión de carbón extra bajo del Tipo 316 que minimiza la precipitación de carburos perjudiciales en la zona afectada por el calor durante la soldadura.

COMPOSICIÓN QUÍMICA		
Elemento	Tipo 316	Tipo 316L
Carbón	0.08 máx.	0.030 máx.
Manganeso	2.00 máx.	2.00 máx.
Azufre	0.030 máx.	0.030 máx.
Fósforo	0.045 máx.	0.045 máx.
Silicio	0.75 máx.	0.75 máx.
Cromo	16.0 a 18.0	16.0 a 18.0
Níquel	10.00 a 14.00	10.00 a 14.00
Molibdeno	2.00 a 3.00	2.00 a 3.00
Nitrógeno	0.10 máx.	0.10 máx.

Figura 30 Composición química acero inoxidable 316

PROPIEDADES MÉCANICAS	
Alargamiento (%)	<60
Dureza Brinell	160-190
Impacto Izod (J m ⁻¹)	20-136
Módulo de Elasticidad (GPa)	190-210
Resistencia a la Tracción (Pa)	460-860

Figura 31 Propiedades mecánicas del acero inoxidable 316L

PROPIEDADES FÍSICAS		
Densidad (libra/ pulg. ²) a RT		0.29
Módulo de elasticidad en tensión (psi x 10 ⁶)		28.0
Calor específico (BTU/o F/libra)	32 a 212 °F (0 a 100 °C)	0.12
Conductividad térmica (BTU/h/pies ² /pies)	212 °F	9.4
Conductividad térmica (BTU/h/pies ² /pies)	932 °F (500 °C)	12.4
Coeficiente promedio de expansión térmica (pulg. x 10 ⁻⁶ por o F)	32 a 212 °F (0 a 100 °C)	8.9
Coeficiente promedio de expansión térmica (pulg. x 10 ⁻⁶ por o F)	32 a 600 °F (0 a 316 °C)	9.0
Coeficiente promedio de expansión térmica (pulg. x 10 ⁻⁶ por o F)	32 a 1000 °F (0 a 538 °C)	9.7
Coeficiente promedio de expansión térmica (pulg. x 10 ⁻⁶ por o F)	32 a 1200 °F (0 a 649 °C)	10.3
Resistencia eléctrica (microhmios por cm)	a 70 °F (21 °C)	29.4
Rango de punto de fusión (°F)		2500 – 2550
Resistencia a la corrosión (PREN)*		23.1 – 28.5

Figura 32 Propiedades físicas del acero inoxidable 316L

*PREN (Numero equivalente de Resistencia a Picaduras)

6. Diseño de la Planta.

Para este proyecto, se ha diseñado una planta basada en un reactor continuo (Batch).

Se trata de un reactor de 4000l de capacidad, de Acero inoxidable 316l, con agitación y un circuito encamisado que estará recubierto por fibra de vidrio para un mayor aislamiento térmico y calorifugado con planchas de acero inoxidable de 1,5mm de grosor para evitar el contacto directo del personal con las superficies frías o calientes.

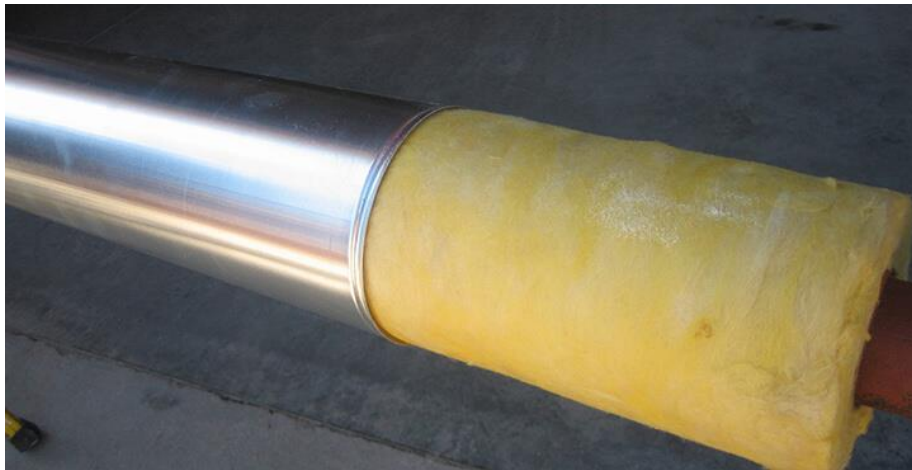


Figura 33 Tubería calorifugada

El reactor está dotado además del agitador, con un tubo buzo de toma de muestras y con un eje rompe espumas.

No se han contemplado en el proyecto los diferentes elementos con los que debería constar el reactor para el proceso químico como son el condensador i/o el refrigerante. Tampoco se han contemplado las diferentes líneas de proceso como pueden ser la carga, la descarga o la recirculación. Así pues, no se contemplan ni la valvulería utilizada en dichas líneas ni los elementos que pudieran constar, como son las bombas o diversos equipos de instrumentación.

También se han omitido las líneas de entrada de nitrógeno, salida de atmósfera o entrada de vacío.

A continuación, se presenta un plano de la planta diseñada, donde podemos observar los diferentes elementos de instrumentación que utilizaremos para el control de la reacción, como son las sondas de temperatura, los distintos transmisores de presión, y el sensor FTIR.

También están reflejados algunos elementos de seguridad como son los discos de ruptura o las válvulas de seguridad para los excesos de presión.

Además, podemos observar el circuito encamisado que utilizaremos y las válvulas que lo gobiernan, para la calefacción y/o refrigeración, o incluso el sistema de purgado para el cambio de secuencia de refrigeración/calefacción/reposo. Es vital realizar un correcto purgado del encamisado para evitar fuertes golpes de ariete en el cambio de secuencia y por si quisiéramos recuperar los condensados, ya que el agua que se suele aportar a las calderas presenta un mayor tratamiento químico que el agua industrial y podríamos ahorrar mucho dinero reutilizando los condensados que se encuentran a una temperatura aproximada de 100°C y es agua ya tratada. Destacar que la secuencia de purgado se realiza mediante aire a presión (600000 Pa) y con temporización, para más detalle se recomienda consultar el [Anexos V](#) del proyecto los graficats de la programación del PLC contemplada.

Tal y como se aprecia en el plano, (ver [Anexo II, Planos](#)) se ha tenido en cuenta para el circuito encamisado diversos elementos necesarios, como son los dilatadores o equipos de instrumentación que nos permitirán un mayor control del proceso.

Dicho circuito consta de zonas o líneas de uso de 3 energías por donde circulan el agua, el vapor y el aire de forma separada y otros tramos exclusivos para la circulación de cada energía de forma autónoma.

El encamisado o camisa de la marmita está dividido en 2 circuitos independientes que están conectado entre sí, pero que en caso de avería podrían ser separados y anulados para poder utilizar el circuito que no presente la avería y evitar daños mayores en el proceso productivo del reactor.

La calefacción contemplada está basada en la utilización de vapor a 600000 Pa de presión por el circuito encamisado que además consta de purgadores automáticos para la separación del vapor y el condensado. La aportación del vapor se realizará a través de una caldera que no se contempla en el proyecto.

La refrigeración contemplada está basada en la utilización de agua industrial a una presión aproximada de 300000 Pa. Tampoco se contempla en el proyecto una balsa o tanque de agua de almacenamiento ni los diferentes elementos de refrigeración (torres de refrigeración), tratamiento (anticorrosivos, biocidas y desinfectantes) o el bombeo.

El purgado contemplado está basado en la utilización de aire industrial a una presión aproximada de unos 600000 Pa. Tampoco se contemplan en el proyecto los compresores de aire ni

elementos auxiliares que pudiera presentar el tratamiento del aire comprimido como pueden ser los secadores.

Por último, queda destacar que todos los elementos contemplados para el proyecto (tanto valvulería como instrumentación) cumplen con la normativa ATEX sobre atmósferas explosivas. Para un mayor detalle se recomienda ver el [Anexo I \(Normativa ATEX\)](#) y las hojas de especificación de los equipos utilizados [Anexo IV](#).

Por ello, para el cumplimiento de la normativa ATEX, todas las señales eléctricas estarán conectadas previamente mediante aisladores galvánico de seguridad intrínseca.

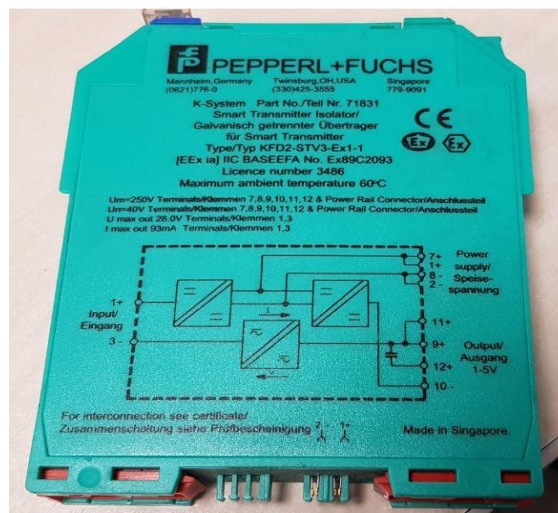


Figura 34 Aislador galvánico de seguridad intrínseca de PEPPERL + FUCHS

CREADO CON UNA VERSION PARA ESTUDIANTES DE AUTODESK



CREADO CON UNA VERSION PARA ESTUDIANTES DE AUTODESK

7. Situación idónea del sensor FTIR

Para este estudio de proyecto se han contemplado diferentes posibles ubicaciones de la sonda del sensor FTIR con el objetivo de alcanzar la plenitud de rendimiento del sensor.

Puesto que para poder tener una correcta lectura a tiempo real de la medición del sensor este ha de estar sumergido constantemente en la solución del reactor y por ello se ha decidido instalar la sonda directamente en el interior de la marmita del reactor, descartando así otras posibles ubicaciones con mayor facilidad de instalación, como podría ser la mirilla de decantación, tuberías de recirculación, columna etc.

Dicha reflexión dificulta el planteamiento del estudio ya que la marmita dispone de diversas oberturas con funciones específicas (boca de hombre, salida de atmósfera, toma muestras, etc.) y resulta completamente inviable añadir una nueva obertura en un reactor ya existente como es el de este caso, por motivos de legalidad, seguridad y estanqueidad del reactor.

A continuación, se exponen 3 alternativas a la ubicación del sensor en interior de la marmita.

7.1 Fondo reactor.

Se ha estudiado la posibilidad de la incorporación del sensor realizando un utillaje por la salida de fondo, de este modo nos aseguraríamos que el sensor está sumergido incluso cuando la cantidad de producto sea baja, no obstante, existe riesgo de lecturas erróneas en aquellas reacciones en las que se creen o utilicen soluciones solidas que puedan quedar depositadas en el fondo del reactor, obstaculizando así, la lectura real del sensor. Además, debido a la distancia con el agitador, el sensor podría introducirse relativamente poco en la marmita lo cual ocasiona un mayor problema en la exposición anterior.

7.2 Toma de muestras.

Aprovechando que el reactor utilizado en el estudio dispone de toma de muestras, se ha pensado en incorporar el sensor en el toma muestras que hay situado en la marmita, antes de proceder a las características de esta ubicación se realiza una breve descripción del toma muestras.

El toma muestras consiste en un tubo buzo que entra en el interior de la marmita. Mediante una válvula de corte, disponemos de un depósito exterior donde los operarios pueden extraer muestras del producto del interior de la marmita sin necesidad de realizar una descarga.

Como hemos mencionado dicho toma muestras consta de 3 picajes exteriores en el depósito exterior por los cuales podemos aplicar atmósfera, vacío y presión de nitrógeno. Para la extracción de muestra el operario abre la válvula de aporte de vacío y la de conexión al tubo buzo para crear una depresión que hace subir el producto hasta el depósito y poder extraer la muestra. Una vez finalizada la toma de muestra, realiza un vaciado del depósito aportando nitrógeno hacia el interior del tubo buzo para purgar. Posteriormente se cierra la válvula de corte y se deja el depósito en presión atmosférica.

Para obtener una lectura correcta del sensor, éste ha de estar sumergido en el producto, es por ello que además de la dificultad (mecánica) de instalación del sensor en el tubo buzo de toma de muestras, debemos garantizar que no existan bolsas de aire que dificulten la lectura del sensor y que el producto no quede estanco en el interior del tubo buzo lo cual no daría una lectura real de la reacción que se está produciendo en el interior del reactor. Por ello, consideramos que para utilizar dicha ubicación se debería de automatizar el sistema de muestreo para que la renovación de producto fuese constante y no hubiera posibilidad de solidificación.

7.3 Rompe espumas.

El rompe espumas, tal y como su propio nombre indica tiene como objetivo obstaculizar las corrientes que se producen en el interior del reactor al realizar la agitación y disminuir la producción de espumas. Dicho rompe espumas consta básicamente de un eje que se introduce en el interior del reactor para dificultar las corrientes producidas por la agitación. Además, cabe destacar que en el interior del rompe espumas está ubicada la sonda de temperatura de marmita.

El hecho de disponer de un eje en el interior de la marmita, nos aporta además la posibilidad de ajustar la altura del sensor según nuestras expectativas del volumen medio del proceso de la reacción. Por el contrario, presentará un mantenimiento muy costoso ya que para la extracción del sensor se debe desmontar todo el rompe espumas.

7.4 Conclusión

En relación a estas 3 alternativas se ha realizado un estudio VTP de maximización.

CRITERIO	PESO	OP1. Toma muestras		OP2. Rompe espuma		OP3. Fondo		MAXIMIZA
	G	P	PXG	P	PXG	P	PXG	
Fácil mantenimiento	10	7,00	70,00	5,00	50,00	9,00	90,00	
Costes de instalación	30	3,00	90,00	3,00	90,00	9,00	270,00	
Robustez y fiabilidad	60	3,00	180,00	9,00	540,00	1,00	60,00	
SUMA	100	340,00		680,00		420,00		
VTP		0.68		1.36		0.84		

Figura 35 Tabla VTP de maximización

$$VTP \ 340/(5*100)=0,68$$

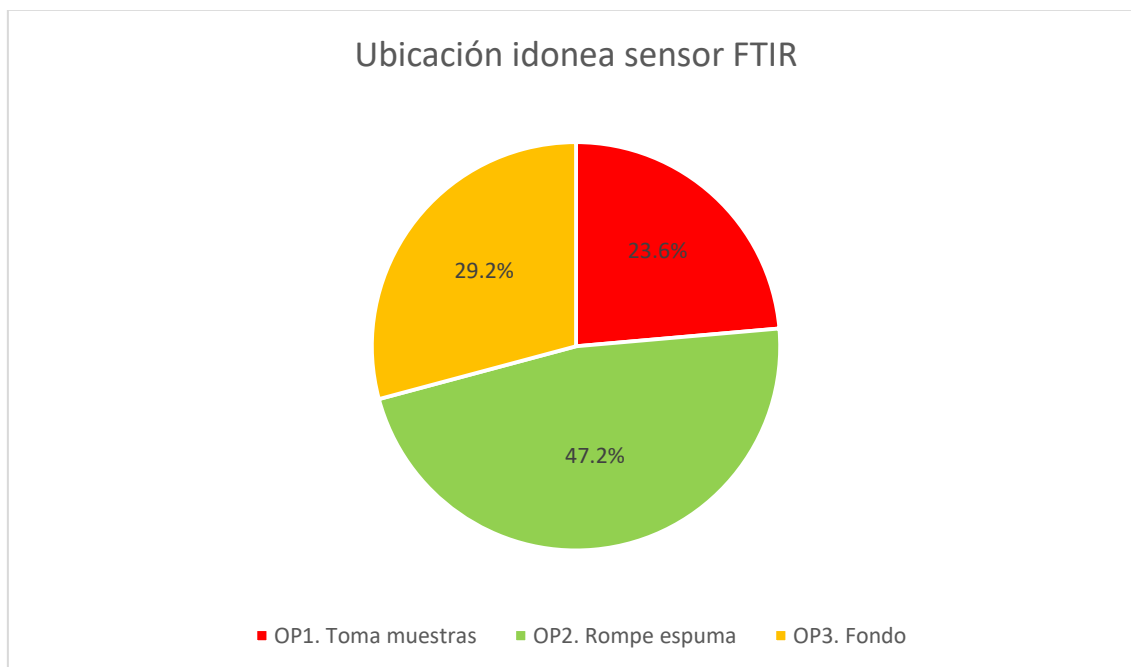
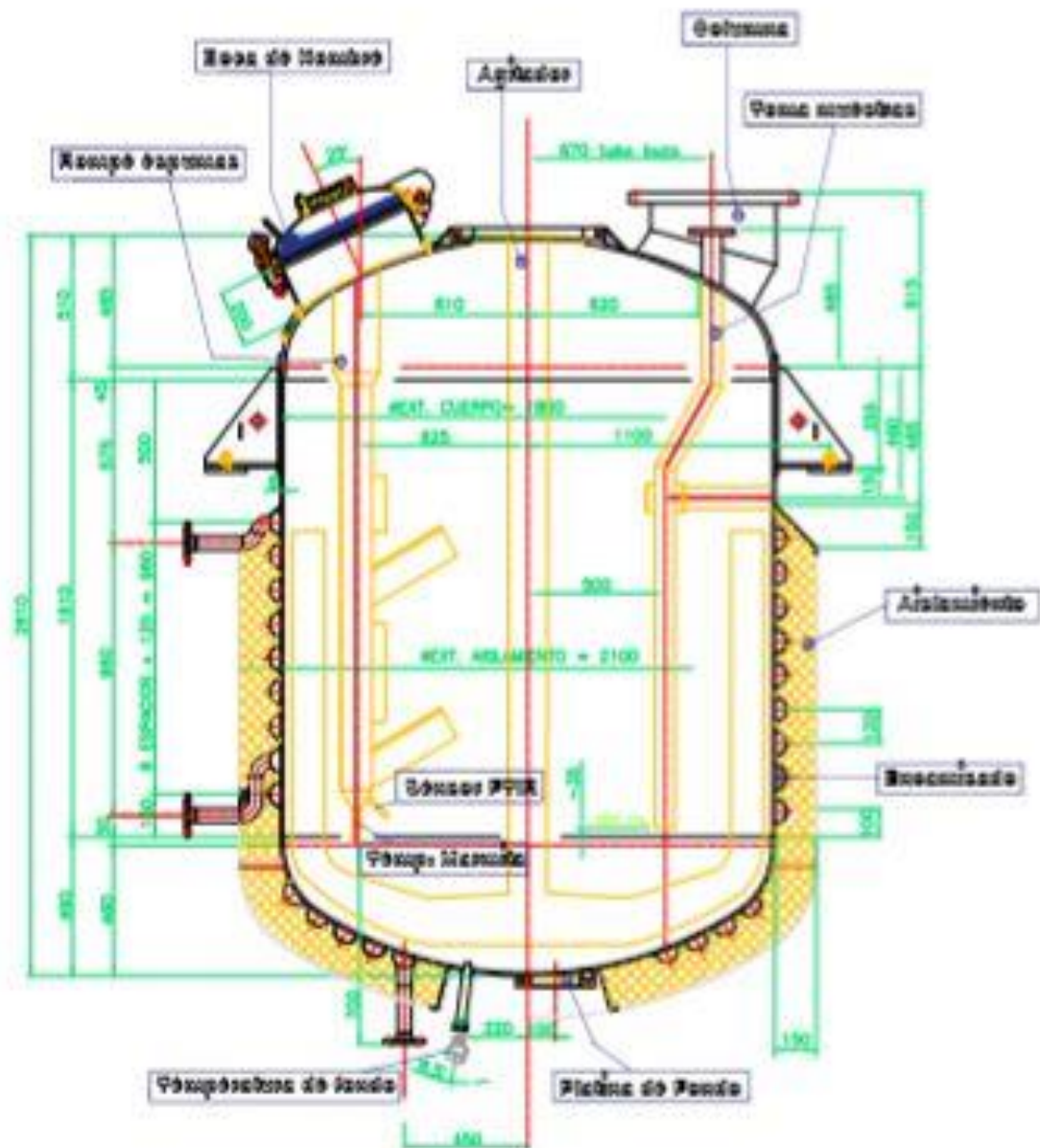


Figura 36 Gráfico de resultados porcentuales del VTP

Así pues, según el criterio que hemos escogido para la ubicación del sensor, la ubicación que mejor se adapta a nuestras necesidades es el rompe espumas.

A continuación, se expone un plano detallado de la marmita con el sensor FTIR incorporado en el rompe espumas, *para más detalle ver [Anexo II \(Planos\)](#)*

CREADO CON UNA VERSIÓN PARA ESTUDIANTES DE AUTODESK



CREADO CON UNA VERSIÓN PARA ESTUDIANTES DE AUTODESK

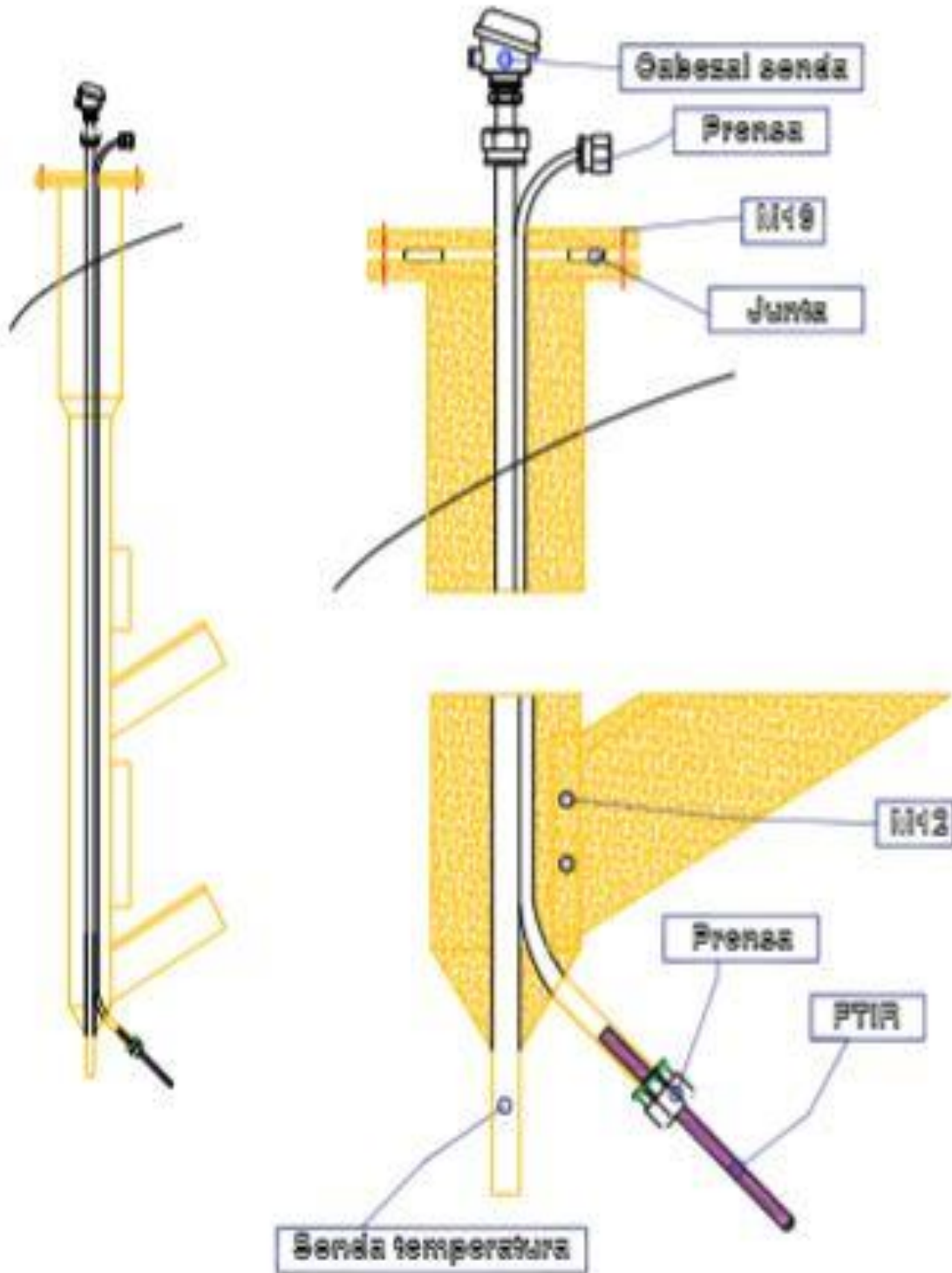
CREADO CON UNA VERSION PARA ESTUDIANTES DE AUTODESK

CREADO CON UNA VERSION PARA ESTUDIANTES DE AUTODESK

CREADO CON UNA VERSION PARA ESTUDIANTES DE AUTODESK

CREADO CON UNA VERSION PARA ESTUDIANTES DE AUTODESK

CREADO CON UNA VERSION PARA ESTUDIANTES DE AUTODESK



CREADO CON UNA VERSION PARA ESTUDIANTES DE AUTODESK

8. Lazo de Control

Debido a que el sensor FTIR de Mettler Toledo elegido permite saber en tiempo real cómo evolucionan las concentraciones de los diferentes elementos dentro de la marmita, se puede automatizar el proceso.

Dispondremos de un lazo de control para controlar la temperatura de la marmita, de modo que en función de la evolución de las concentraciones reales respecto la evolución ideal, se ajustará la temperatura de la marmita. Asimismo, se llevará a cabo la regulación de la presión y la regulación de la velocidad de agitación.

Debido al gran valor económico del sensor, los datos experimentales del sensor que se utilizarán a continuación durante las diferentes propuestas de lazos de control han sido simulados, es decir, que han sido creados de manera artificial y no se han obtenido realmente del sensor FTIR.

Todos los lazos de control están creados mediante Matlab y Simulink, con una simulación de 1000s de duración.

Todos los lazos de control usados en el proyecto, parten de la utilización de las mismas señales de referencia que se exponen a continuación.

8.1 Simulación de las señales de concentración.

Para realizar el control, hemos simulado dos señales representativas de la evolución de una concentración química en particular, la de la especie limitante en la reacción. La señal de referencia o deseada que es la que quisiéramos obtener en nuestro proceso de reacción y la real que es la simulación de la señal obtenida experimentalmente mediante el sensor FTIR.

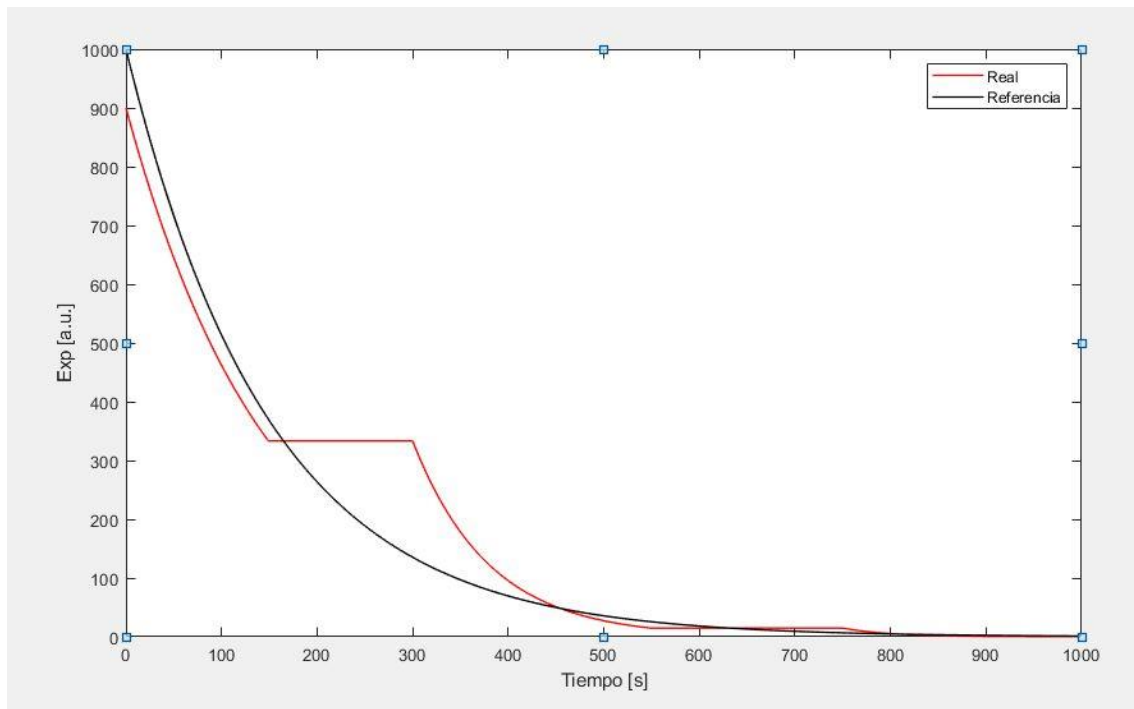


Figura 37 Espectro real y de referencia de la 1ª especie limitante

Todos los procesos de control realizados en este proyecto parten de estas dos señales como señales de referencia.

Para más información sobre la creación de ambas señales, ver [Anexos III \(Programación Matlab\)](#).

8.2 Control ON-OFF para la temperatura.

Se ha diseñado un primer sistema de control TODO-NADA para el control de temperatura con un bloque de histéresis.

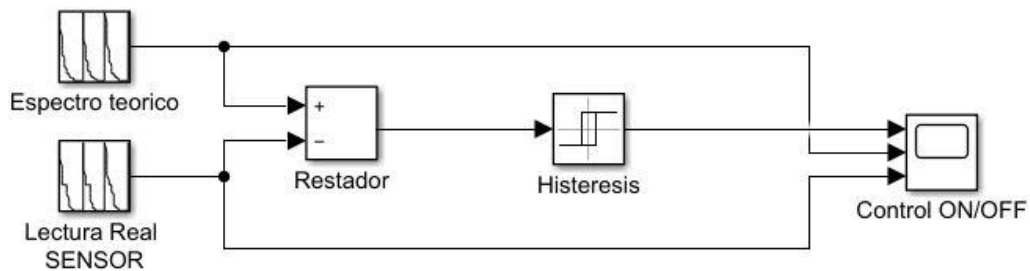


Figura 38 Lazo de control ON-OFF de la temperatura

El funcionamiento de este sistema consiste en la comparación de las 2 señales principales, la teórica deseada y la real obtenida del sensor. Realizando la comparativa, deseamos que cuando el valor real de la concentración sea inferior al valor deseado de la concentración se accione una válvula TODO o NADA para introducir vapor en la camisa del reactor y aumentar la temperatura de éste. Cuando el valor real de concentración supere al del deseado, la válvula, cerrará para impedir que continúe aumentando la temperatura de la marmita.

Además, como ya hemos mencionado, hemos provisto el sistema de un bloque de histéresis para que sólo se active la válvula de calefacción cuando la diferencia de la concentración sea superior.

Block Parameters: Hysteresis

Relay
Output the specified 'on' or 'off' value by comparing the input to the specified thresholds. The on/off state of the relay is not affected by input between the upper and lower limits.

Main Signal Attributes

Switch on point: 10

Switch off point: 1

Output when on: 1

Output when off: 0

Input processing: Elements as channels (sample based)

☒ Enable zero-crossing detection

OK Cancel Help Apply

Figura 39 Bloque Histéresis del lazo de control ON-OFF

Así pues, obtendremos los siguientes resultados:

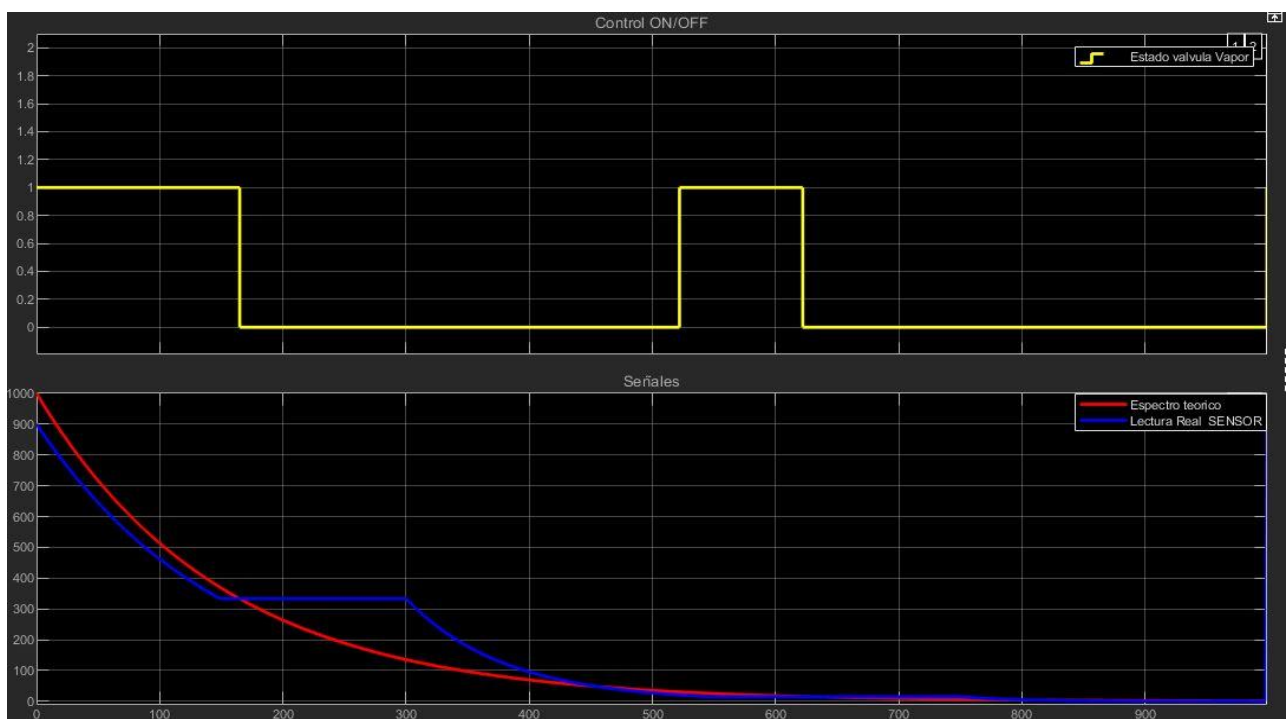


Figura 40 Resultado del control ON/OFF I

Podemos observar en los resultados que la válvula de aporte de vapor a la camisa del reactor se acciona en el momento inicial cuando la concentración real es notablemente inferior a la teórica, hasta los 165 s aproximadamente que es cuando ambas concentraciones se igualan y vuelve a activarse sobre los 522s, cuando la diferencia del valor “real” de concentración (21) con la teórica (31) es inferior a 10.

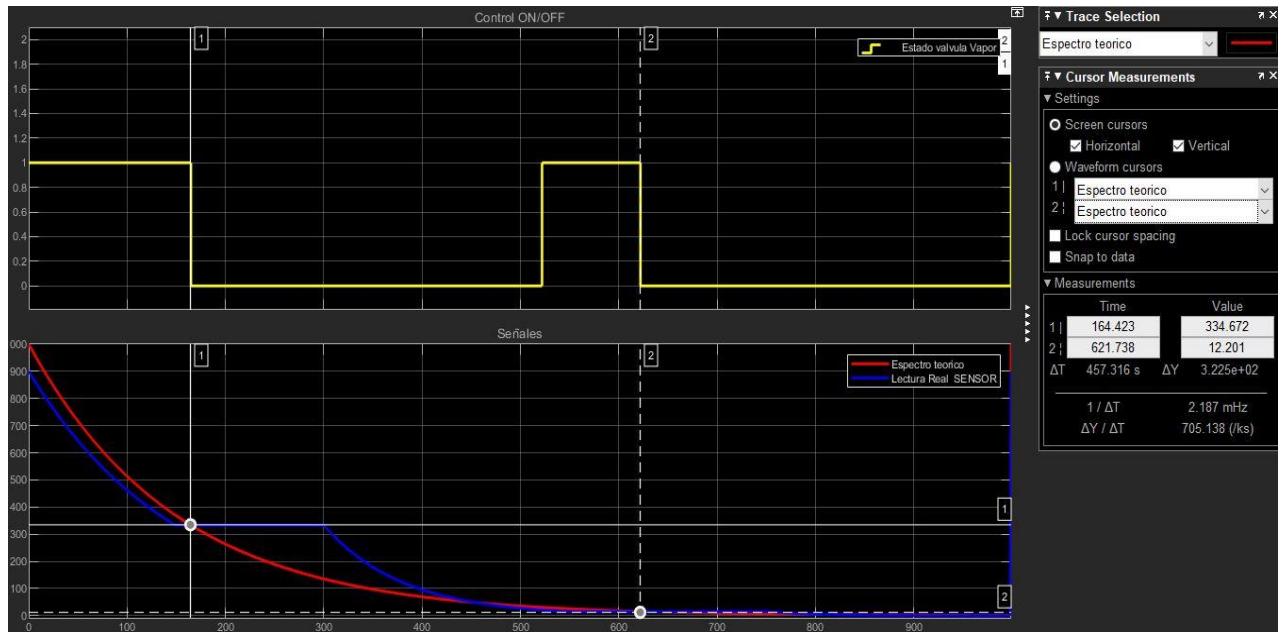


Figura 41 Resultado del control ON/OFF II

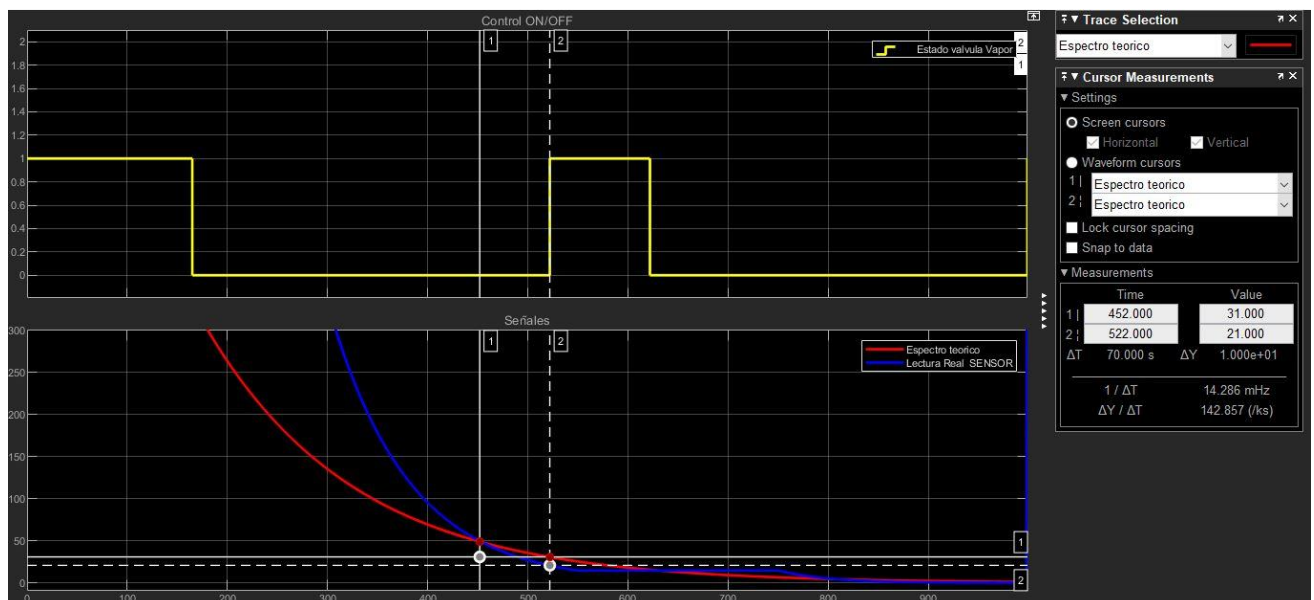


Figura 42 Resultado del control ON/OFF III

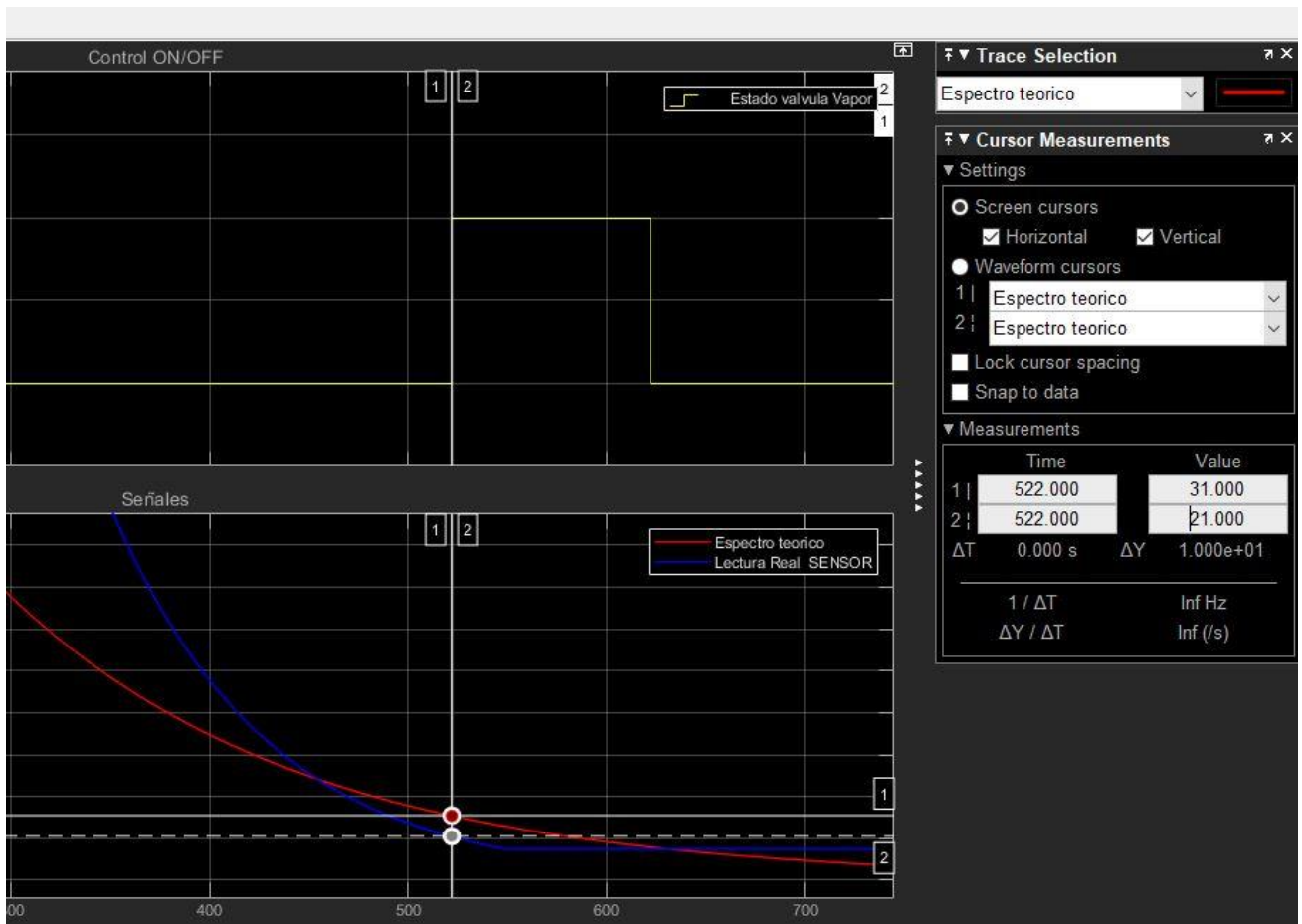


Figura 43 Resultado del control ON/OFF IV

Conclusión

Este tipo de sistema de control, obviamente no es el idóneo en las reacciones químicas dado a la complejidad de éstas y las exotérmicas que se pueden producir, por ello ha sido diseñado como una primera toma de inicio, pero queda absolutamente descartado para el proyecto y a continuación realizamos los diferentes lazos con PID's, para dar un mayor control del proceso y disponer de un mayor grado de seguridad ya que al disponer de un control "inteligente" es menos probable que se puedan producir exotérmicas producidas por la misma reacción de los reactivos.

8.3 Control PID de la temperatura.

En primer lugar, hay que destacar que tanto para la calefacción como para la refrigeración el lazo de control será similar, dependiendo de la secuencia accionada calefacción/refrigeración este actuará sobre una válvula reguladora u otra, CV100_101 (válvula reguladora de salida de agua a la camisa) para la secuencia de calefacción o CV100_102 (válvula reguladora de entrada de vapor a la camisa) para la secuencia de refrigeración. Ambas válvulas poseen las mismas características técnicas.

Así pues, nuestra propuesta del lazo de control para la temperatura es la que se muestra en la figura 44

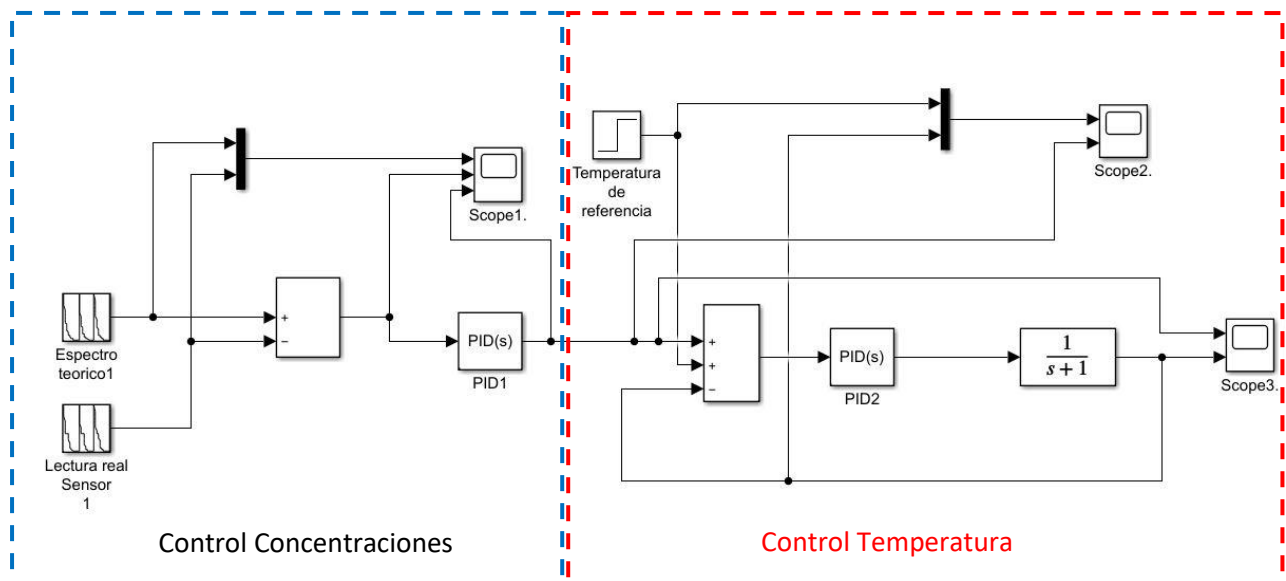


Figura 44 Lazo de control PID de la temperatura

Dicho sistema lo podemos dividir en dos partes, una primera parte específica para el control de la concentración de la especie limitante de la reacción y una segunda parte para el control de la temperatura de la reacción.

❖ La primera parte consta de:

Dos entradas analógicas con la simulación del espectro de las concentraciones (teórica y real)

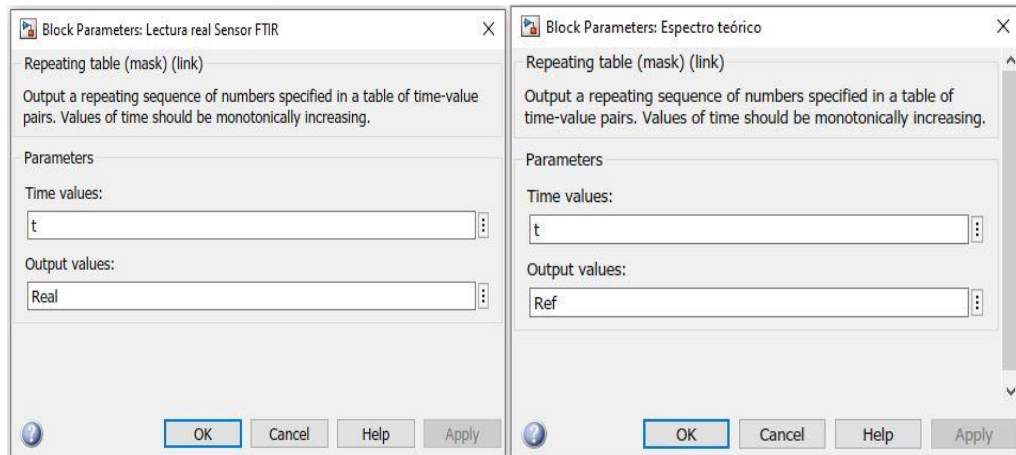


Figura 45 Entrada analógica de la lectura real de sensor FTIR y espectro teórico deseado

Un bloque restador para comparar ambas señales y un control PID1 para el control del incremento de consigna (concentraciones).

Los valores de la constante proporcional, integral y derivativa son 0,1, 0,001 y $0,5 \cdot 10^{-6}$ respectivamente para que se produzca la regulación de forma adecuada.

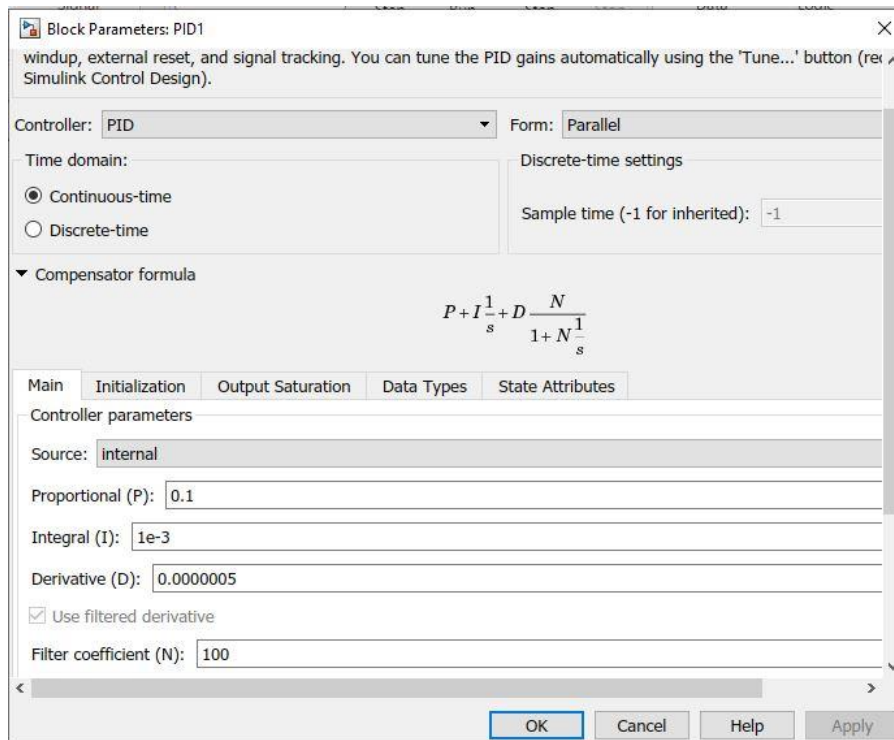


Figura 46 Bloque PID del lazo de control PID de la temperatura

Como resultado, a partir del Scope1, podemos visualizar en el primer Display, la señal teórica o deseada de la concentración de la especie limitante de la reacción en cuestión y la señal “real” obtenida experimentalmente mediante el sensor FTIR.

En el segundo Display, el resultado de la comparativa entre ambas señales y para finalizar, en el tercer Display, podemos ver la evolución del PID1.

En resumen, podemos visualizar que en el momento en que la señal de concentración real (azul) supera el valor de la señal de concentración teoría (amarillo), el incremento de la consigna decae, ya que el calor de la reacción es excesivo. Por el contrario, cuando el valor real (azul) indica un valor de concentración inferior al teórico, la consigna de concentración demanda calor, esto sucede al inicio de la simulación.

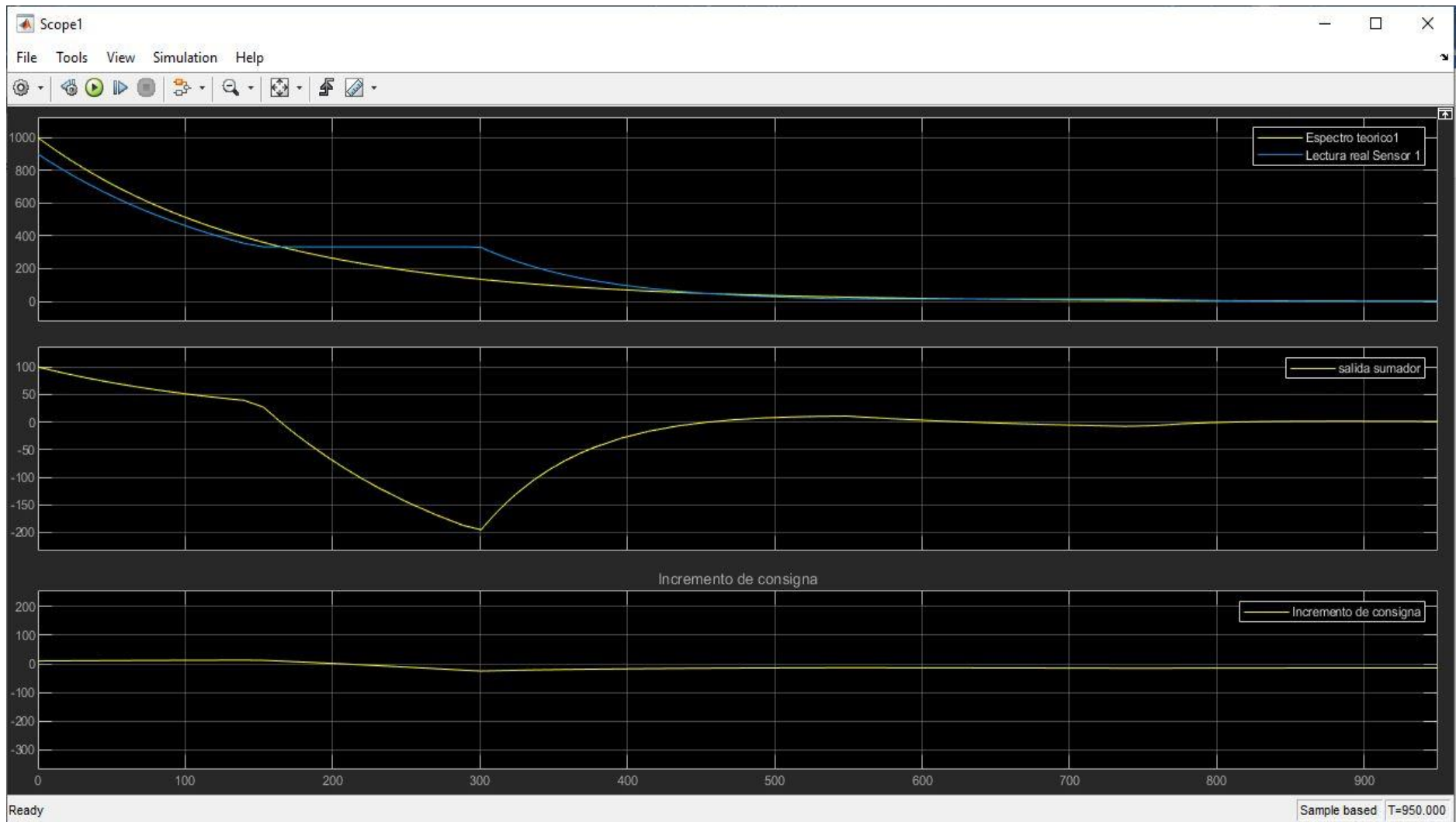


Figura 47 SCOPE 1 Control PID de la temperatura

❖ La segunda parte consta de:

Un Step donde introduciremos la referencia de temperatura que deseamos en el proceso, en este caso 150°C

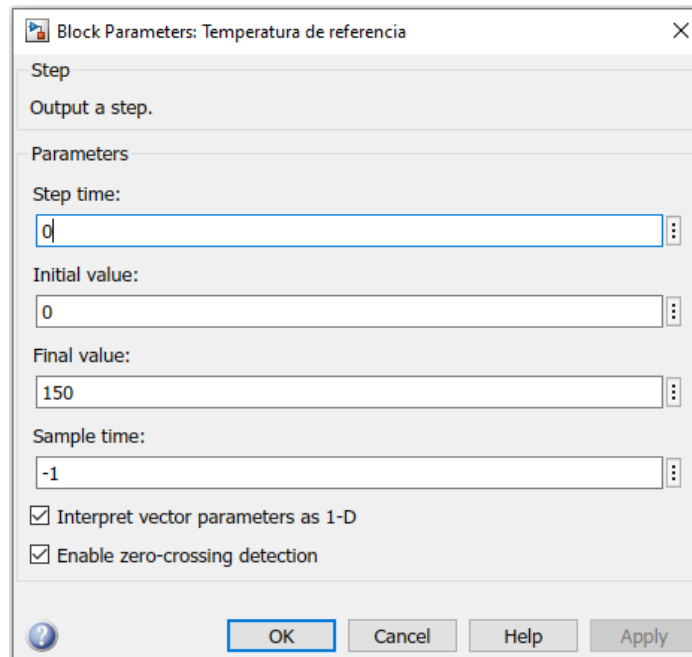


Figura 48 Temperatura de referencia del lazo de control PID de la temperatura

Un sumador de 3 entradas para sumar la señal de temperatura de referencia, el incremento de consigna que obtenemos del control de la concentración y un restador para corregir el error del sistema que obtendremos mediante sondas de temperatura.

Un control PID2 para el control de la temperatura, con los valores del controlador que han sido obtenidos mediante prueba y error de simulación, en este caso los valores son mayores para lograr una dinámica más rápida

- El valor de la constante proporcional es de: 10
- El valor de la constante Integral es de: 0.8
- El valor de la constante proporcional es de: $0,5 \cdot 10^{-6}$

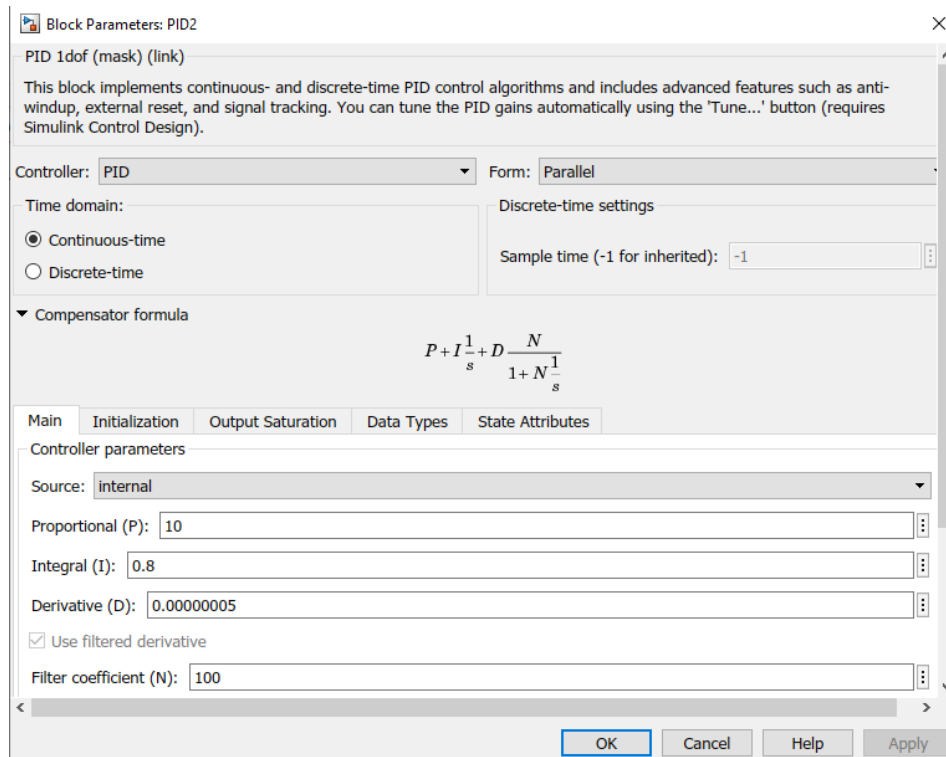


Figura 49 Bloque PID2 del lazo de control PID de la temperatura

Un display SCOP2, donde podemos visualizar en el primer display la temperatura de referencia de 150°C que deseamos y la temperatura real que obtenemos a través de una sonda de temperatura.

En el segundo display visualizamos nuevamente el incremento de consigna.

En su combinación, podemos observar que mientras la demanda del incremento de consigna es superior, obtendremos una mayor temperatura a la temperatura de referencia, pero en el momento en que la demanda de consigna de concentración cae, la temperatura recopilada por la sonda disminuye y se mantiene entorno a los 138°C para mantener la igualdad de las concentraciones (teórica deseada y real obtenida)

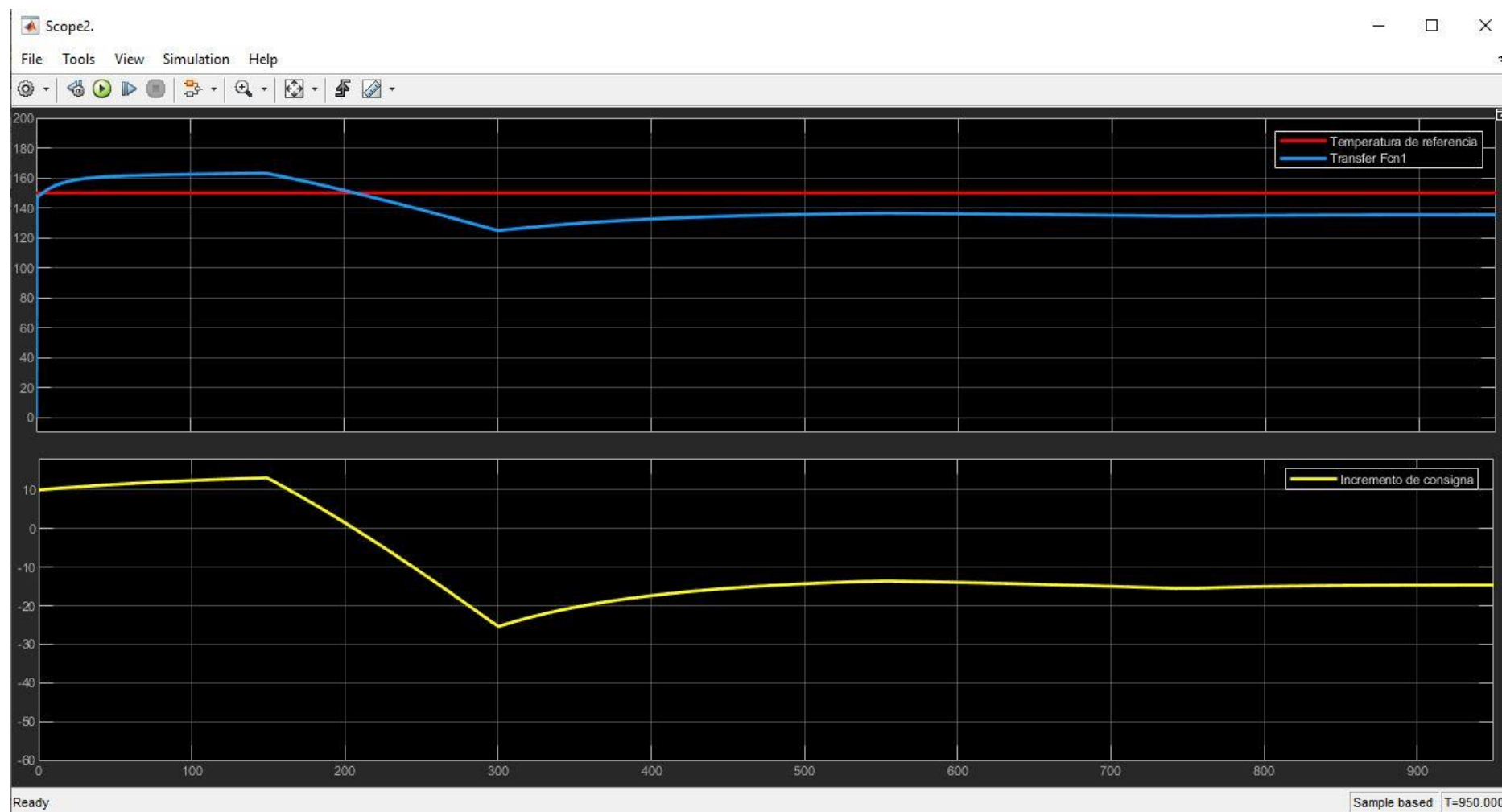


Figura 50 SCOPE 2 del lazo de control PID de la temperatura

La planta utilizada para el sistema de control que se ha utilizado, es una función de transferencia de primer orden.

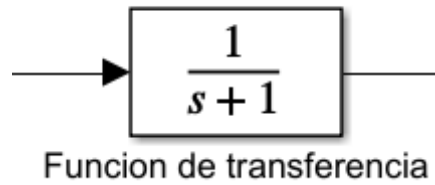


Figura 51 Función de transferencia

Para finalizar, en el scope3, podemos comparar la señal del incremento de consigna (**amarillo**) del primer display con la senal de incremento de temperatura (**roja**) obtenida del sistema de control que hemos diseñado y podemos visualizar en el segundo display.

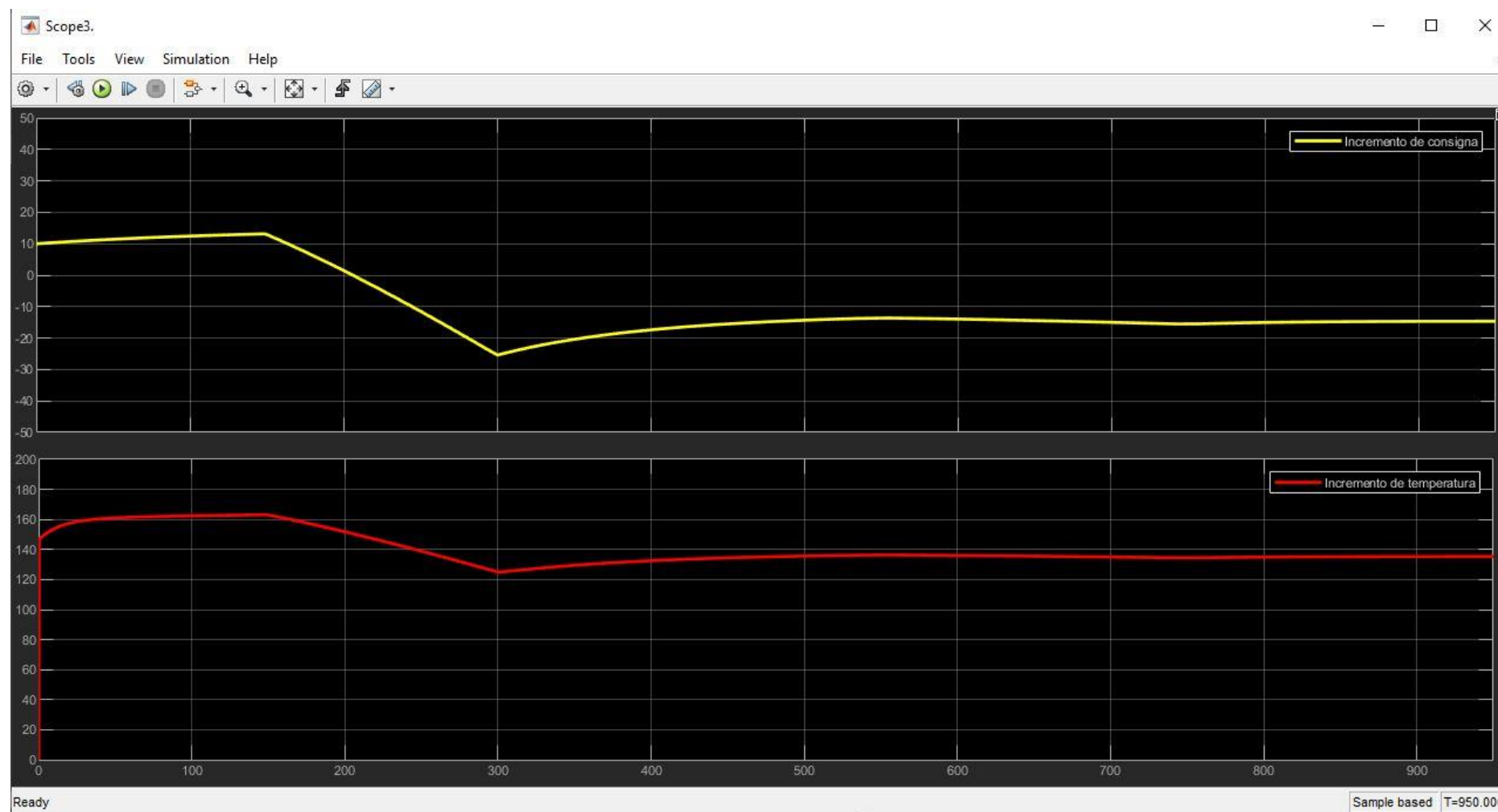


Figura 52 SCOPE 3 del lazo de control PID de la temperatura

En conclusión, podemos observar que con una temperatura de referencia deseada de 150°C, nuestro sistema alcanza un valor máximo aproximado de 164°C y un valor mínimo de 124°C aproximadamente.

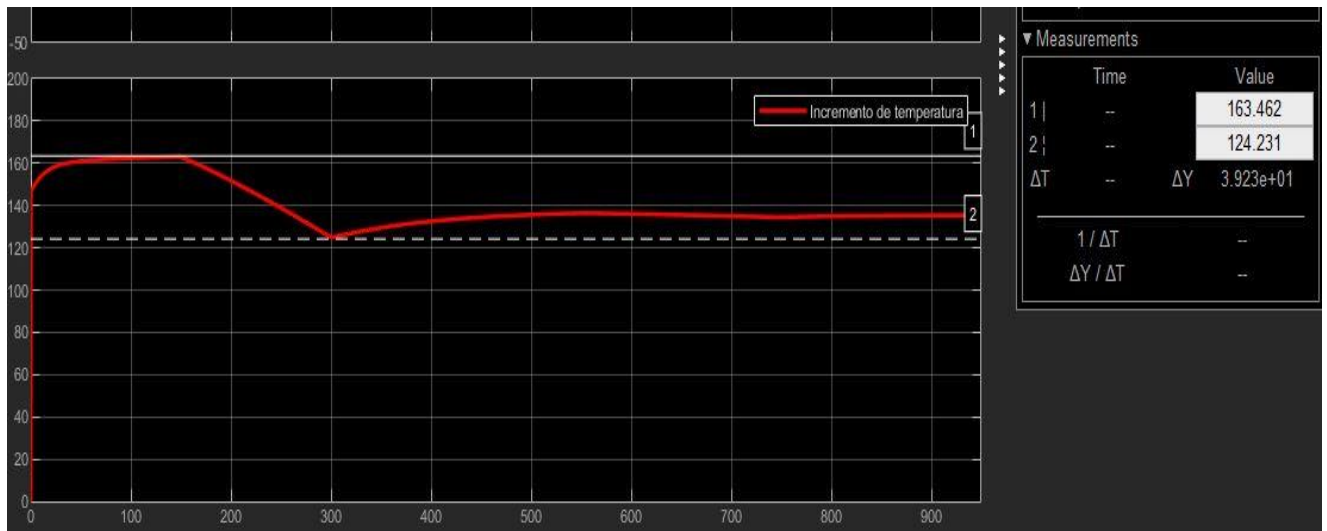


Figura 53 Incremento de temperatura en el lazo de control PID de la temperatura

8.4 Control PID de la agitación.

Para el diseño de este lazo de control hemos usado nuevamente las mismas señales de concentración teorica deseada y real obtenida, que en el caso anterior (Control PID de la temperatura) y por ello la primera parte del control (control concentraciones) es idéntica, con los mismos parámetros y señales.

En la segunda parte del control de agitación, cabe destacar que se ha utilizado una planta diferente, especialmente diseñada para el control de motores.

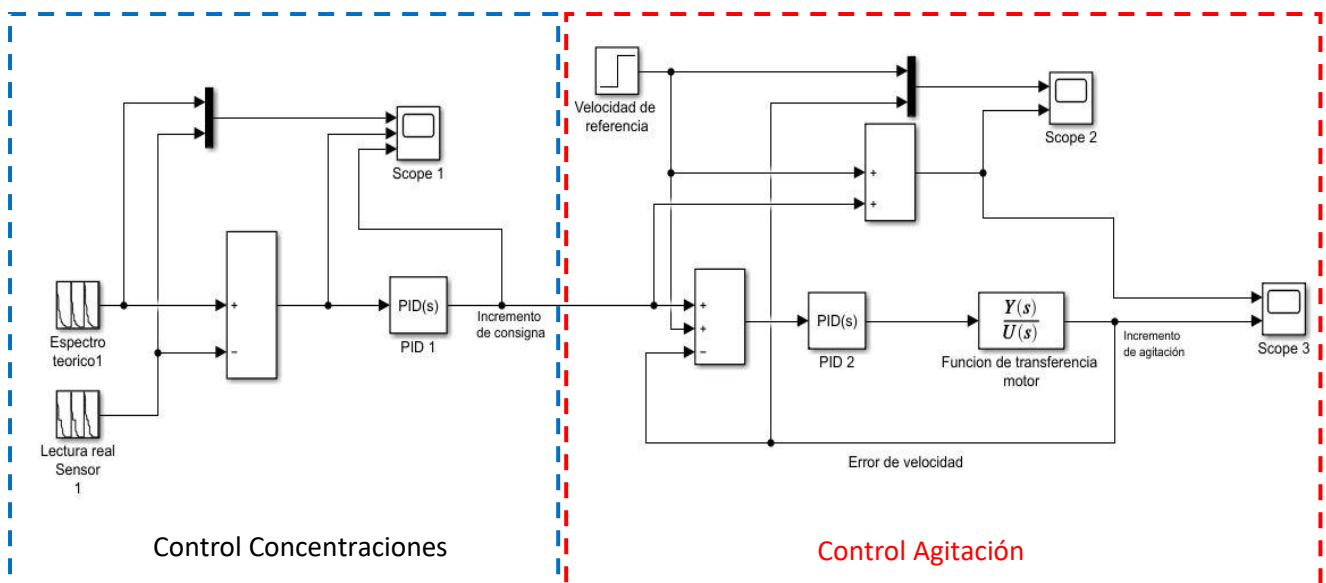


Figura 54 Lazo de control PID de la agitación

Además en este caso, el Step donde introducimos el valor de la velocidad deseada en nuestro proceso, tiene el valor de 100 representando las 100r.p.m que deseamos mantener en el motor del agitador.

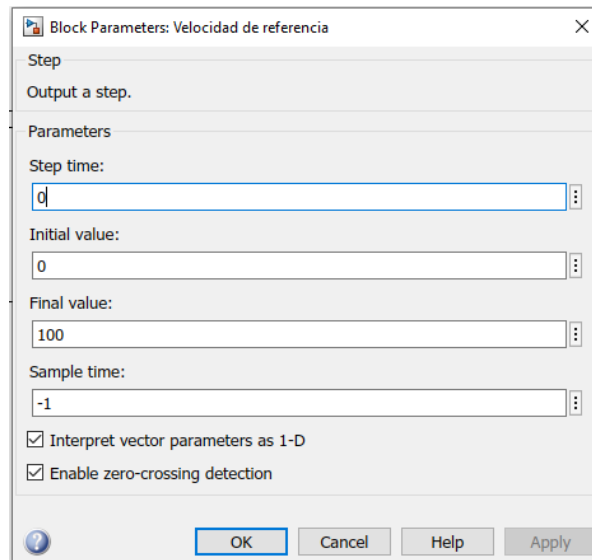


Figura 55 Velocidad de referencia del lazo de control PID de la agitación

La Función de transferencia especial para motores que hemos utilizado es:

$$G(s) = \frac{K}{(LJ)s^2 + (LB + RJ)s + (RB + K^2)}$$

Donde tenemos las siguientes variables y sus valores:

- J = Momento de inercia del motor = 0.00053
- B = Coeficiente de fricción = 0.00138
- K = Constante del motor = 0.00208
- R = Resistencia eléctrica = 3.3
- L = Inductancia eléctrica = 0.00929

Un bloque PID con los mismos parámetros que en el caso anterior (Control PID de la temperatura)

- Constante proporcional = 10
- Constante Integral = 0.8
- Constante proporcional = $0,5 \cdot 10^{-6}$

Para finalizar, en el Scope 3 podemos observar:

Un primer display donde podemos ver la demanda de velocidad deseada en función de la consigna deseada y la petición de incremento de velocidad que obtenemos del incremento de concentración de la primera parte del sistema de control, y un segundo display, donde podemos visualizar la consigna de velocidad de salida real que hemos obtenido en nuestro sistema.

Así pues vemos que ambas señales son muy similares por lo que podemos concluir que el lazo de control es correcto y como en el caso anterior tiende al régimen permanente.

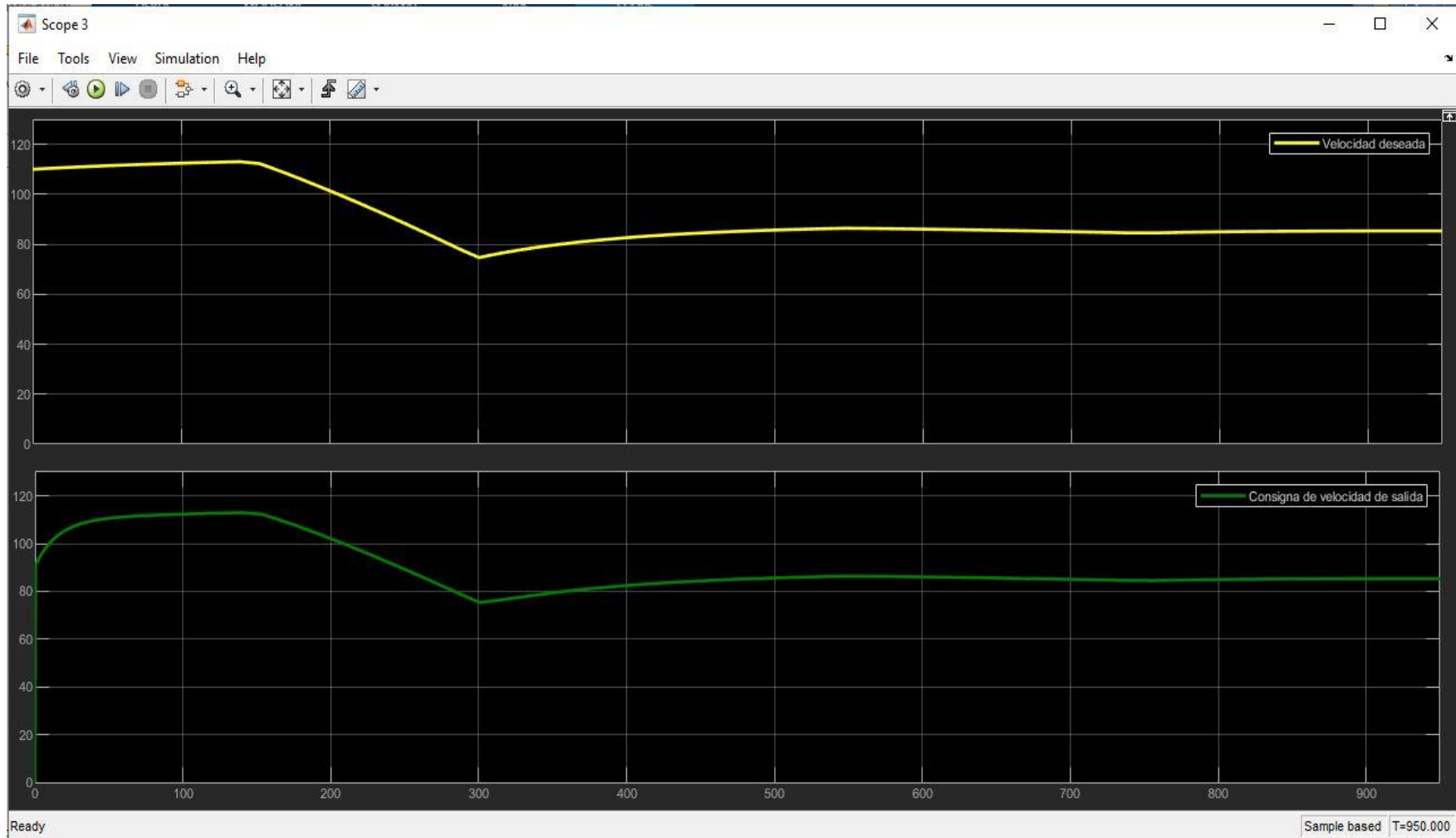


Figura 56 SCOPE 3 del lazo de control PID de la agitación

8.5 Control PID de la presión.

Para el diseño del lazo de control, además de las señales de concentraciones anteriores, hemos supuesto otro componente volátil al que debemos prestar atención a su concentración como especie también limitante para el desarrollo de la reacción.

Así pues, en este caso disponemos de 2 especies de concentraciones limitantes

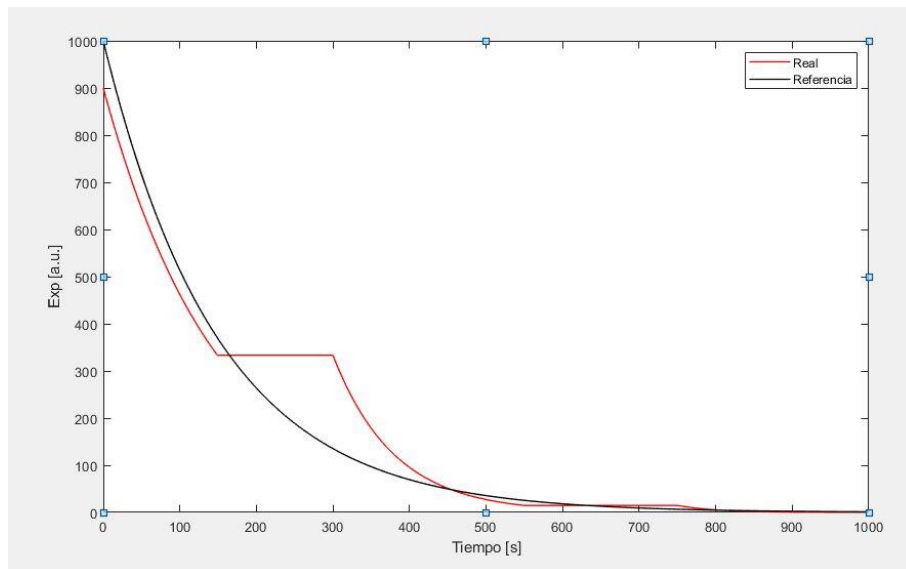


Figura 57 Espectro real y de referencia de la 1ª especie limitante

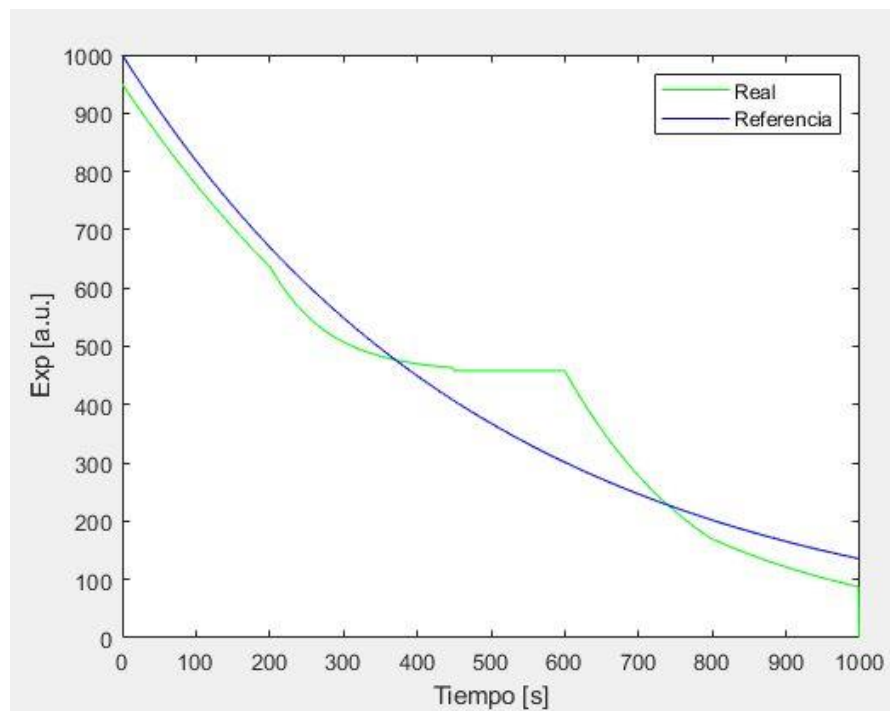


Figura 58 Espectro real y de referencia de la 2ª especie limitante

Por lo tanto la salida de incremento de consigna de la primera parte de control esta condicionada por ambos componentes.

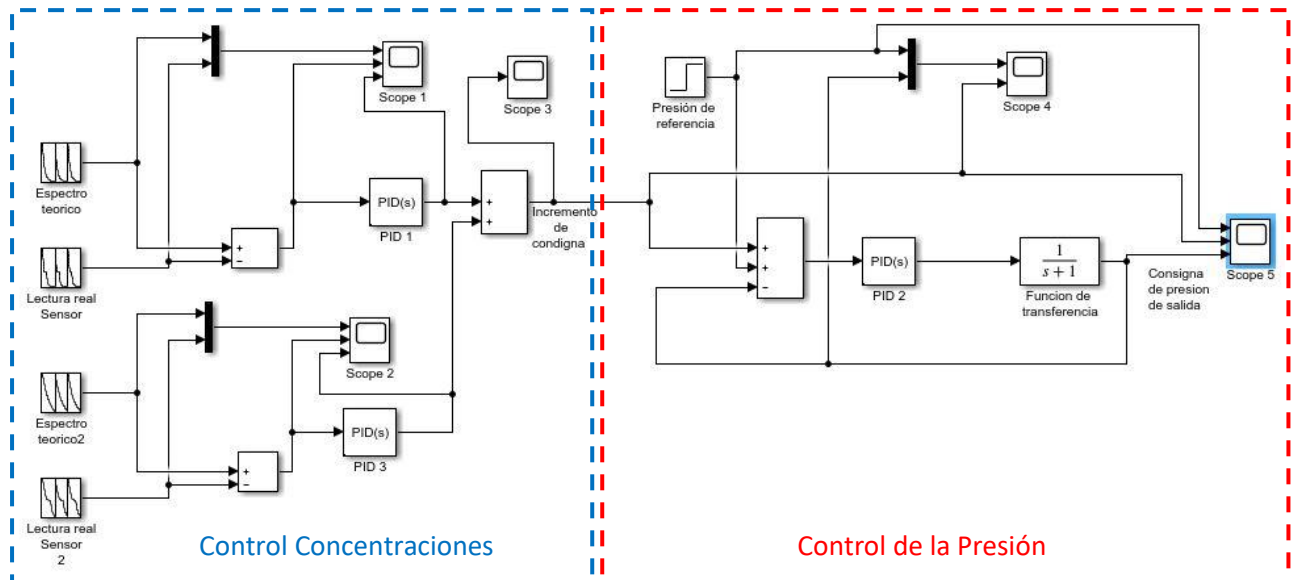


Figura 59 Lazo de control PID de la presión

A partir del Scope1 y el Scope 2 podemos visualizar como cada especie limitante del sistema proporciona su propia demanda de incremento de consigna de manera independiente.

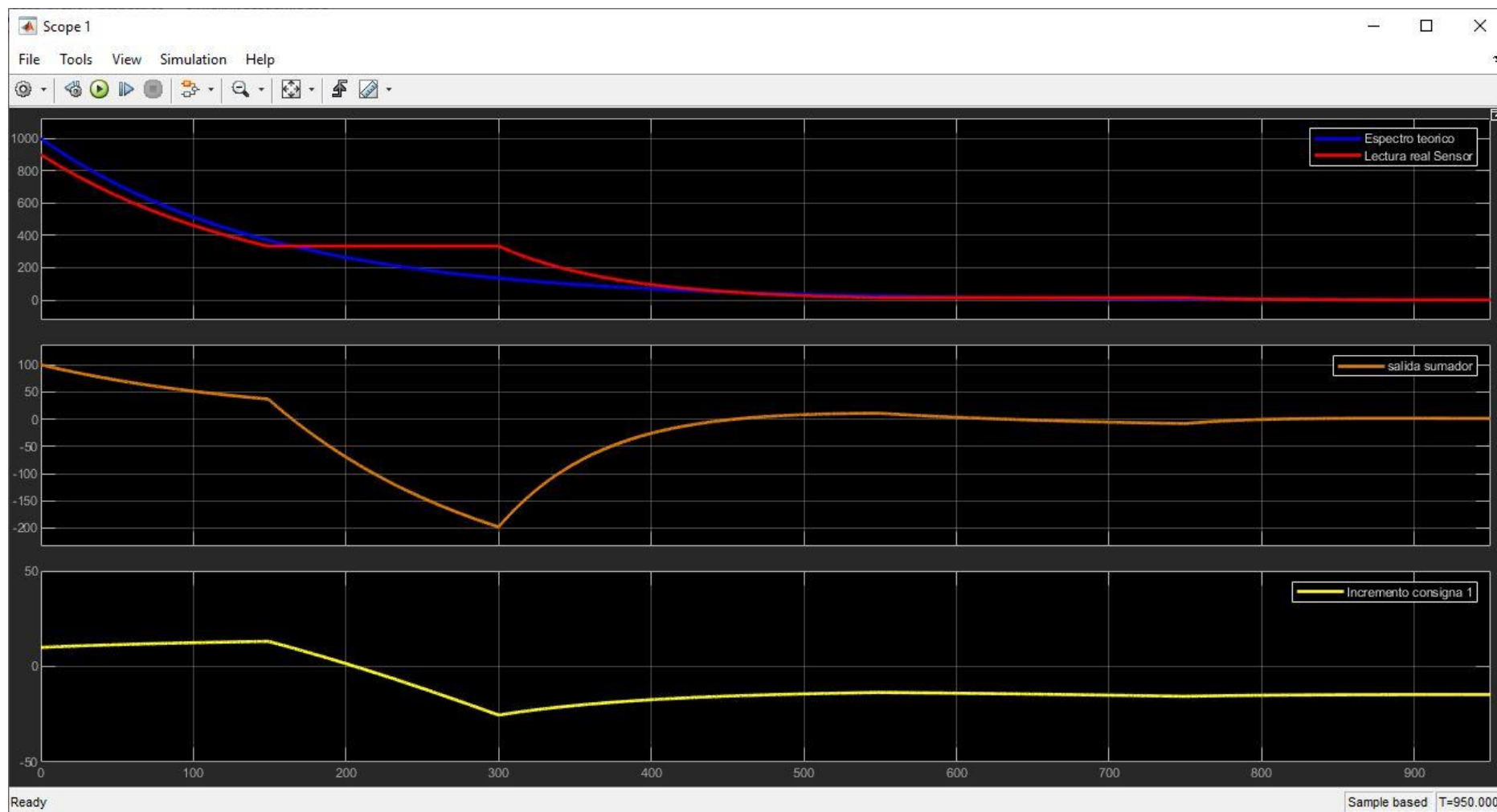


Figura 60 SCOPE 1 del lazo de control PID de la presión

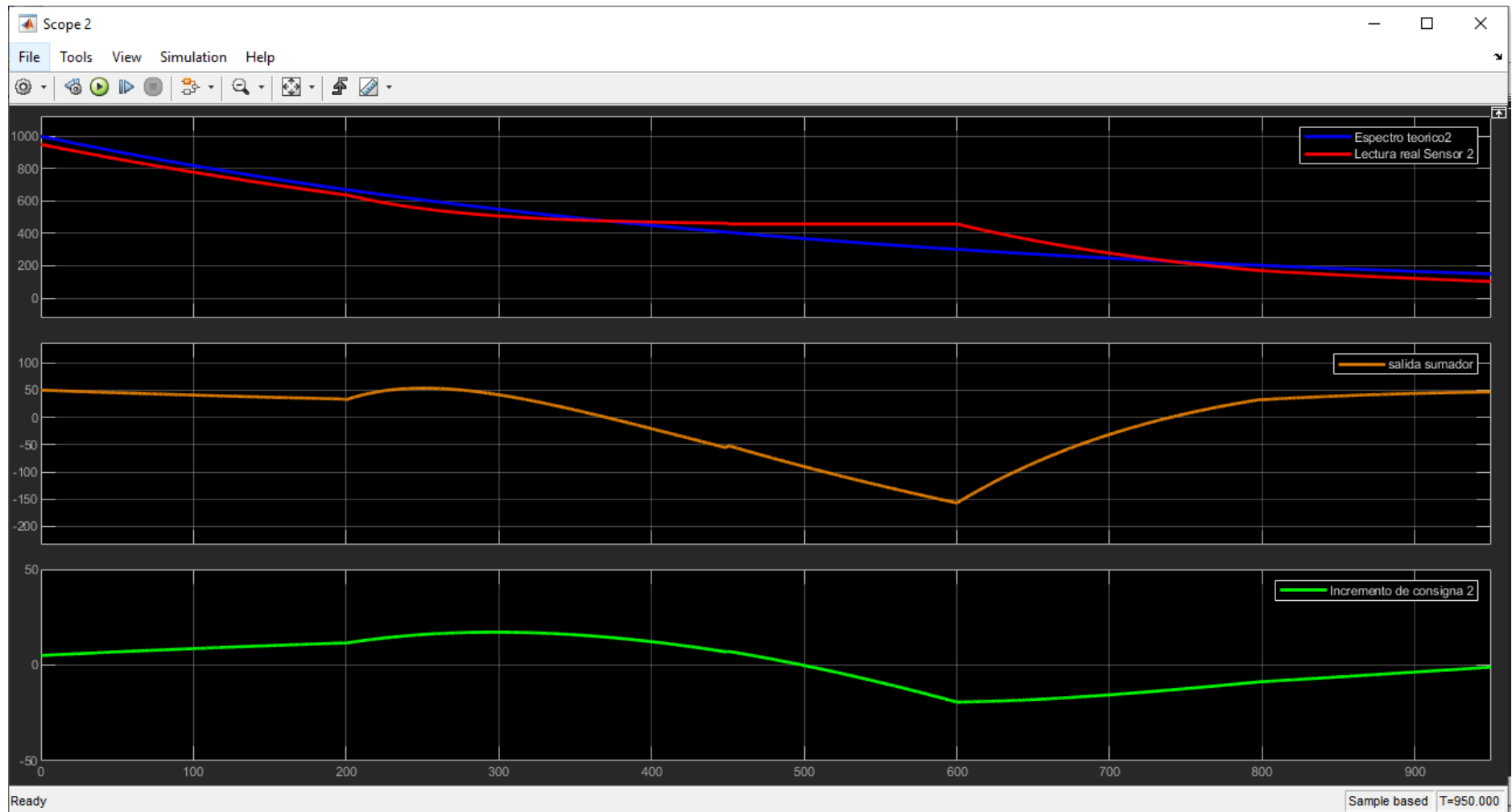


Figura 61 SCOPE 2 del lazo de control PID de la presión

A continuació, con un bloque sumador sumaremos ambas consigas de incremento de consigna para operar en la parte del lazo de control de la presión.

Dicho lazo, como en el caso anterior del control PID de temperatura, dispone de una planta de primer orden y de un bloque PID con los mismos parámetros, ajustados mediante simulación a prueba y error.

- Constante proporcional = 10
- Constante Integral = 0.8
- Constante proporcional = $0,5 \cdot 10^{-6}$

Un Step de presión de referencia que, en este caso, para esta reacción tiene el valor de 10000Pa

Así pues, si comprobamos los resultados obtenidos de la simulación en el Scope5, podemos observar en un primer display, la consigna de presión de 10000Pa (**azul**), un segundo display donde visualizamos el incremento de consigna total de ambas especies limitantes (**amarilla**) y un tercer display donde visualizamos la consigna de presión de salida (**rojo**).

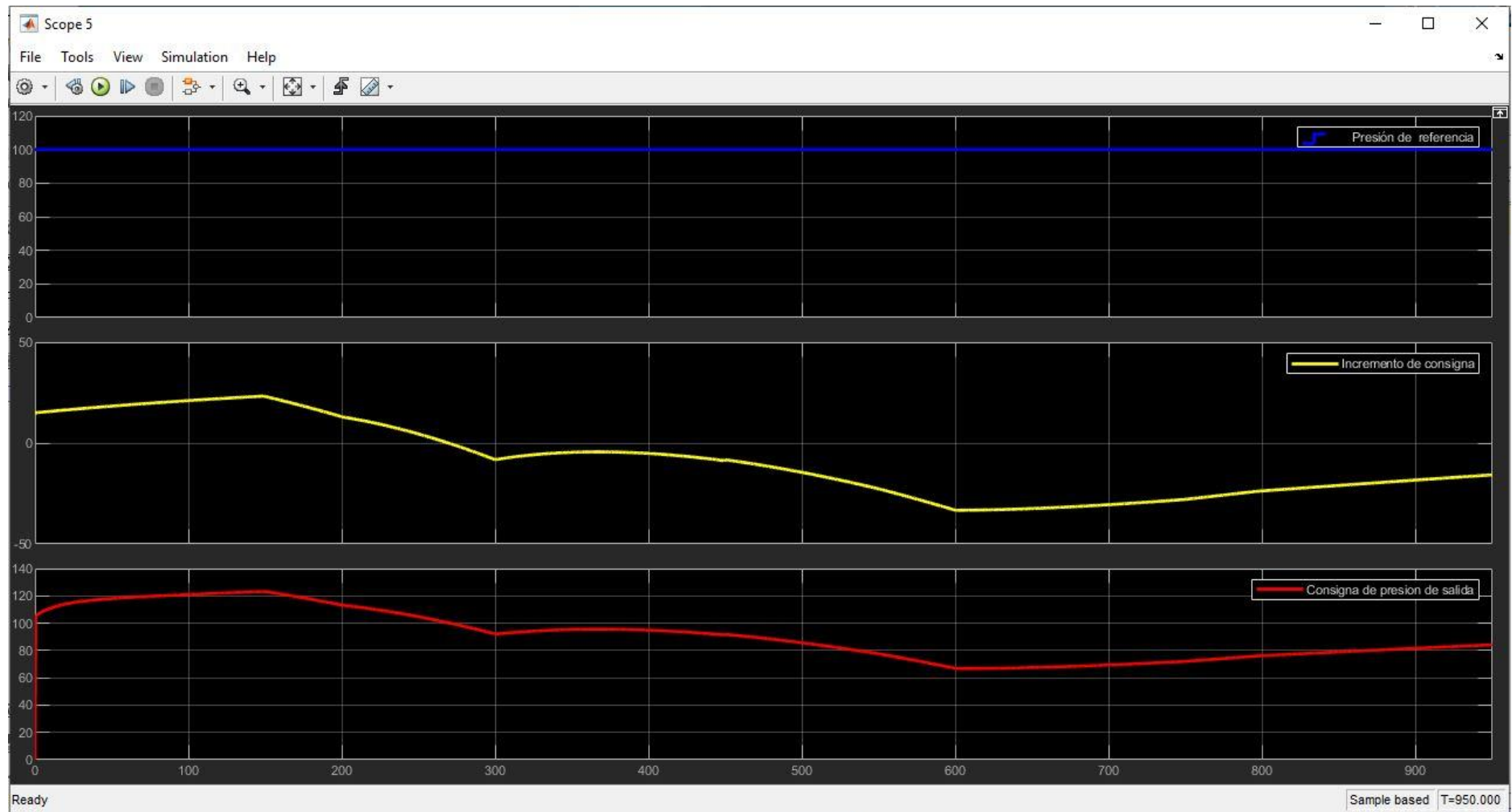


Figura 62 SCOPE 5 del lazo de control PID de la presión

8.6 Conclusiones.

Teniendo en cuenta los controladores utilizados, podemos regular mediante las concentraciones obtenidas por el sensor FTIR, la temperatura de marmita, la presión de la marmita y la velocidad del agitador de la marmita.

Hemos implementado los lazos de regulación mediante controladores PID's. Existen otros tipos de controladores con los cuales también podríamos haber realizado la regulación, pero en este proyecto no se han contemplado.

En el caso de la regulación de presión, se han contemplado dos concentraciones diferentes como especies limitantes, no obstante, se podría extender a un mayor número de concentraciones diferentes en cada uno de los lazos de regulación diseñados (temperatura, presión y velocidad de agitación).

Podemos realizar diferentes regulaciones, dependiendo de los factores a tener en cuenta en el proceso, en este caso se han usado la temperatura de la marmita, la presión de la marmita y la velocidad de agitación de la marmita ya que son los factores de mayor importancia, pero se podrían realizar más regulaciones, que no se han contemplado en este proyecto.

Para una mayor información sobre la programación de dichos sistemas se recomienda ver [Anexos III \(Programación Matlab\).](#)

9. Planificación.

En este apartado se pretende resumir como va a ir la planificación de la obra para llevar una pequeña pauta de cuales van a ser los puntos principales y de cómo depende cada uno de estos puntos en la aplicación al resto de puntos.

Cabe destacar la importancia de este apartado de planificación, ya que se acuerda unos plazos de entrega con el cliente, es por eso que este apartado se tiene que tratar con especial cuidado para conseguir que el tiempo de entrega sea el acordado con el cliente y si surgen imprevisto se puedan solucionar y no repercutan mucho en el tiempo de entrega final del proyecto

Para llevar a cabo una buena planificación se hace uso del diagrama de Gantt. El cual consiste en estructurar toda la planificación de la obra por tareas en el eje vertical mientras que en el eje horizontal nos encontramos con el eje temporal. Como extra al diagrama de Gantt se proporciona una tabla donde se especifican las tareas que se van a llevar a cabo durante todo el proyecto, cuales necesitan de la realización de otras tareas y la duración en semanas de cada una de ellas.

Actividad	Descripción	Precedencia	Duración
0	DISEÑO DEL PROYECTO		8 SEMANAS
1	SELECCIÓN DE CONTRATISTAS	0	1 SEMANAS
2	COMPRA DE MATERIAL	0	2 SEMANAS
3	INSTALACIÓN MECÁNICA	2	1 SEMANAS
4	INSTALACIÓN ELÉCTRICA	3	1 SEMANAS
5	PROGRAMACIÓN LAZOS DE CONTROL	4	3 SEMANAS
6	PRUEBAS DE FUNCIONAMIENTO	5	2 SEMANAS
7	ENTREGA	6	1 SEMANAS

Figura 63 Tabla de planificación

En conclusión, tenemos un tiempo de planificación estimado de 18 semanas y podemos visualizar su distribución en el siguiente diagrama de Gantt

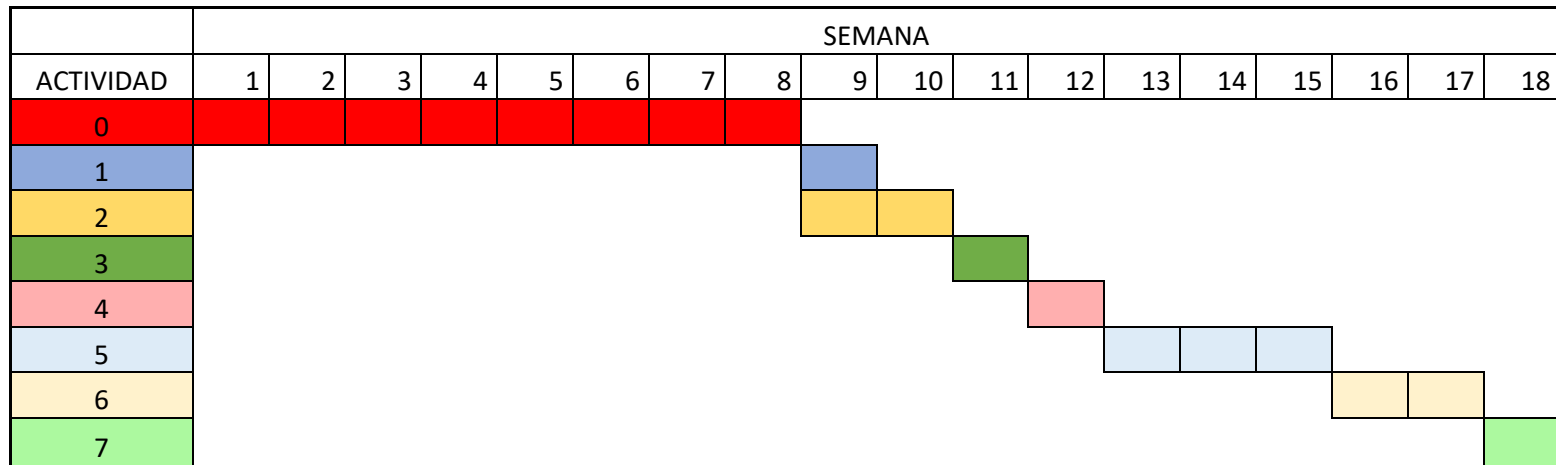


Figura 64 Diagrama de Gantt

10. Conclusión final.

Tras la realización de este proyecto, podemos concluir que el uso de la espectroscopia FTIR en el mundo de la industria química puede suponer un avance tecnológico de grandes dimensiones en cuanto a seguridad, cantidad, y calidad.

Con el uso del sensor no solo somos capaces de reducir los tiempos de reacción y de obtener un mayor control sobre la reacción y la cinética de la reacción, sino que además podemos interactuar con “inteligencia” en el proceso, para prever la correcta evolución de esta, interactuando en factores tan vitales como la calefacción/refrigeración, la velocidad de agitación o incluso la presión.

Queda demostrado que, para un correcto control de estos factores, el método idóneo es el control mediante PID's.

Podemos concluir que estamos frente al futuro del mundo de la industria química, pero cabe mencionar que este proceso, precisa de un trabajo previo de grandes dimensiones ya que, para cada reacción se han de buscar las especies limitantes y analizar su evolución idónea, para poder después, controlar dicha evolución.

También podemos concluir que el sensor escogido de la marca Mettler Toledo se adapta perfectamente a nuestras necesidades ya que, nos permite obtener de manera simultánea diferentes concentraciones, está acondicionado para el trabajo bajo atmósferas explosivas o de riesgo y cumple con la normativa ATEX actual.

Propuesta de mejoras:

Como mejoras para el proyecto, se podría haber realizado un análisis más exhaustivo de alguna reacción real en concreto. Además, se podrían haber realizado otros lazos de control como, por ejemplo, el control de presión diferencial, que se rige por la diferencia de presión existente entre la parte superior de la columna y la presión de marmita.

Además, se podrían haber mejorado y colaborado los resultados obtenidos con la utilización real del sensor, pero debido a su coste y la falta de infraestructura ha sido totalmente inviable en este proyecto.

En caso de obtener la infraestructura necesaria, se podría realizar una comparativa entre el uso del sensor de espectroscopia FTIR y el uso tradicional de cromatografía, el cual no nos permite

interactuar de forma autònoma e intel·ligent en el procés, però se actua mitjançant consignes prèviament obtingudes del anàlisi en laboratoris i en base a resultats obtinguts de forma experimental.

Además, con un poco más de tiempo hubiera sido interesante realizar la programación de las diversas secuencias que se han contemplado en el proyecto mediante algún autómata programable (PLC) e incluso un sistema SCADA mediante la programación de un equipo HMI donde podríamos simular y comprobar el correcto funcionamiento de las secuencias.

Para concluir, podemos decir que con los mecanismos de los que disponemos y el tiempo limitado que se ha dedicado a este proyecto, el resultado ha sido altamente satisfactorio, vale la pena continuar con la investigación ya que podemos decir que se trata de un proceso innovador que puede cambiar el mundo de la industria química, para lograr nuevos beneficios y posiblemente lograr realizar reacciones nuevas, que hasta la fecha, son demasiado difíciles o de alto riesgo para llevar a cabo con los métodos actuales.

11. Bibliografía.

- [1] «tubos-conduit-galvanizados @ es.slideshare.net». .
- [2] F. Cunill, M. Iborra, y J. Tejero, «Reactores químicos-apuntes», *React. químicos-apuntes*, pp. 70-89, 2010.
- [3] S&P, «NORMATIVA ATEX: ATMÓSFERA EXPLOSIVA @ www.solerpalau.com». .
- [4] D. M. Bradley, «Ftir-Sample-Handling-Techniques-Diffuse-Reflectance-Drifts @ Wwww.Thermofisher.Com». .
- [5] «categorias-de-equipos-atex @ www.atmósferasexplosivas.com». .
- [6] «ReactIR @ www.mt.com». .
- [7] O. Sala, «Capítulo 1: Fundamentos de espectroscopía Raman», *Fundam. da espectroscopía Raman e no infravermelho*, pp. 10-34, 1996.
- [8] G. V. R. Alicia Arce Rubio, «manual-simulink @ es.slideshare.net». .
- [9] S. S. Matlab, «Tutorial Simulink», pp. 1-21.
- [10] M. F. P. Polo, J. Ángel, B. Galiano, y J. G. Chica, «Exotermicos Con Reaccion Exotermica De Primer Orden a \rightarrow B».
- [11] M. J. Bradshaw, S. Bhattacharyya, N. Venna, y J. F. Cahill, «Neurologic Manifestations of Systemic Rheumatologic Diseases», *Current Clinical Neurology*. pp. 321-342, 2020, doi: 10.1007/978-3-030-24436-1_17.
- [12] «Cromatografa-De-Liquidos-Hplc @ Laboratoriotecnicasinstrumentales.Es». .
- [13] «high-pressure-reactor-autoclave @ www.ec21.com». .
- [14] Y. Morales, «Ciencias de los Materiales IUPB @ cienciasdematerialesyohanamorales.blogspot.com». JUEVES, 11 DE MAYO DE 2017.
- [15] A. A. Inc., *Controlware II (version3.0)*. 1999.
- [16] «velocidad-de-reaccion @ www.portaleducativo.net». .
- [17] Dr. Ramkumar Dhandapani, «SCIENCE UNFILTERED @ phenomenex.blog». .

- [18] «Wikipedia:Portada @ es.wikipedia.org». .
- [19] Y. Desarrollo, U. S. O. De, C. O. N. Transformada, y D. E. L. Cemento, «Uso De Espectroscopía Infrarroja Con Transformada De Fourier (Ftir) En El Estudio De La Hidratación Del Cemento», *Concreto y Cem. Investig. y Desarro.*, vol. 3, n.º 2, pp. 62-71, 2012.
- [20] «cintica-quimica-51362042 @ es.slideshare.net». .
- [21] Russell, «11 Velocidades y mecanismos de las reacciones químicas», pp. 109-117, 2006.
- [22] E. Parra Ochoa, «Reactivos → Productos», 2001.
- [23] «velocidad-de-reaccion @ www.portaleducativo.net». .
- [24] J. L. B. Sánchez, «Reactores químicos».
- [25] E. P. T, A. R. P. R, A. J. Miranda, y J. H. S. L, «Modelado de un reactor químico tipo CSTR y evaluación del control predictivo aplicando Matlab-Simulink Modeling to a CSTR reactor and evaluation of a predictive control using Matlab-Simulink», *Ing. Uc*, vol. 15, pp. 97-112, 2008.
- [26] M. D. G. Vilalta, «REACTORES DISCONTINUOS Y SEMICONTINUOS : MODELIZACIÓN Y r-J LJ», 1999.
- [27] «tipos-de-reactores-51745874 @ es.slideshare.net». .
- [28] «tipos-de-reactores-59342442 @ es.slideshare.net». .
- [29] «JuanaAlbarracn/Cintica-quimica-5136242 @ es.slideshare.net». .
- [30] A. Savin, «924-espectroscopia-de-infrarrojo @ quimicaorganica.org». .
- [31] «Espectro-del-quitosano-15-obtenido-por-Espectroscopia-Infrarroja-con-Transformada-de_fig3_320288050 @ www.researchgate.net». .
- [32] FREMAP, «Marcado de equipos atex», p. 60079.